

## Zum Mechanismus von Drahtexplosionen

Von EWALD FÜNFER, MARTIN KEILHACKER und GÜNTHER LEHNER

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Januar 1958)

### 1. Einleitung

Erzeugt man einen metallischen Draht durch einen sehr intensiven Stromstoß, so geht er außerordentlich schnell vom festen über den flüssigen in den gasförmigen Zustand über. Dieser Vorgang erfolgt explosionsartig unter starker Lichtemission. Die dabei auftretenden extremen Materiezustände sind vielfach unter den verschiedensten Gesichtspunkten untersucht worden [1] bis [18]. Die folgenden Überlegungen sollen einen Beitrag zu der Frage liefern, wieviel vom Draht aufgenommene Energie in Form einer Temperaturerhöhung der Drahtmaterie in Erscheinung tritt.

### 2. Versuchsanordnung

Eine Drahtexplosion wurde dadurch erreicht, daß ein auf 10 bis 100 kV aufgeladener Kondensator (Kapazität 0,7  $\mu\text{F}$ ) über einen Kupfer- oder Silberdraht (Durchmesser 0,1 mm) und einigen cm Länge entladen wurde (Abb. 1). Die Induktivität des Drahtes betrug ohne Versuchsdraht ungefähr 0,14 bis 0,45  $\mu\text{H}$ . Der Versuchsdraht wurde mit einem Ohmschen Spannungsteiler und einem Strommeßwiderstand oszillographisch festgehalten. Da der Vorgang innerhalb einiger  $10^{-7}$  sec abläuft und dabei Stromstärken bis zu einigen  $10^4$  A auftreten, wurde der Strommeßwiderstand besonders sorgfältig aufgebaut.

Der zeitliche Verlauf der Lichtemission wurde photographisch mit einem Multiplier und einem Oszillographen aufgenommen.

### 3. Beschreibung des Explosionsverlaufs

Abb. 2 gibt an Hand einiger typischer Oszillogramme den zeitlichen Verlauf von Strom und Spannung am Draht wieder. Nach Zünden der Schaltfunkenstrecke entlädt sich der auf die Spannung  $U_0$  aufgeladene Kondensator über den Versuchsdraht. Der Strom- und Spannungsverlauf hängen dann von den konstanten Induktivitäten und Widerständen des Drahtes, der Induktivität des Drahtes und seinem zeitlichen Verlauf der Temperatur rasch zunehmenden Widerstandes ab. Durch die bei der Aufheizung und Verformung des Drahtes auftretende Expansion ändert sich auch die Induktivität des Drahtes. Dies spielt eine große Rolle, da die konstanten äußeren Induktivitäten überwiegen. Etwa nach  $10^{-6}$  sec ist der Widerstand so groß geworden, daß die metallische Leitung unterbrochen wird. Der Strom fällt in  $1$  bis  $10^{-7}$  sec von seinem Maximalwert auf Null ab, falls keine Gasentladung eintritt, vorher eine Gasentladung eintritt. Dabei entsteht an der Induktivität des äußeren

Kreises eine der Kondensatorspannung  $U_C$  überlagerte Induktionsspannung

$$U_{\text{ind}} = L \cdot \frac{di}{dt},$$

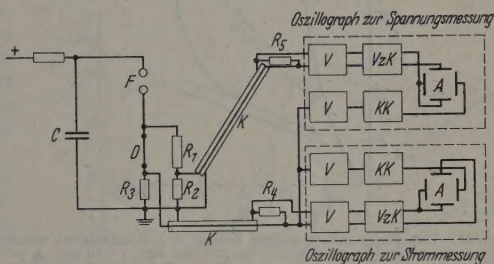


Abb. 1. Entladekreis und Meßanordnung für Strom und Spannung. C Kondensator; D Versuchsdraht; F Schaltfunkenstrecke;  $R_1, R_2$  Spannungsteilerwiderstände;  $R_3$  Strommeßwiderstand;  $R_4, R_5$  Abschlußwiderstände; K Koaxialkabel; V Verstärker; KK Kippkreis; VZK Verzögerungskreis; A Ablenkplatten

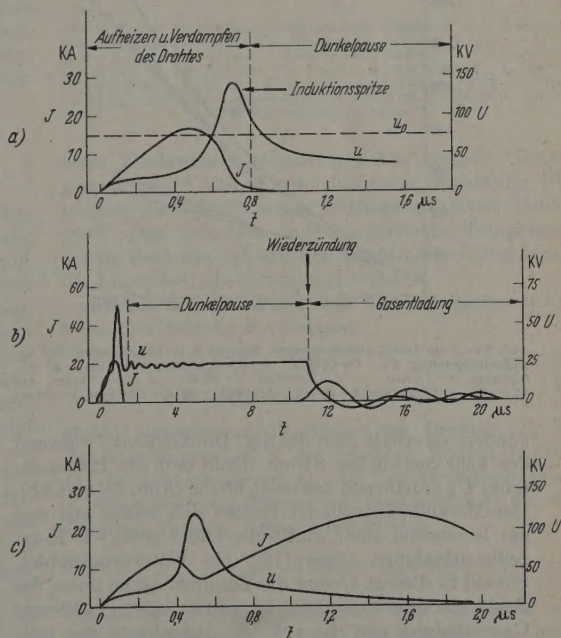


Abb. 2a—c. Strom- und Spannungsverlauf an Kupferdrähten. Aufladespannung  $U_0 = 74$  kV. Drahtlänge  $l$ . Drahtdurchmesser  $d$ . a  $l = 20$  cm,  $d = 0,15$  mm; Aufheizvorgang und Stromunterbrechung. b  $l = 20$  cm,  $d = 0,20$  mm; Dunkelpause, Wiederzündung und Gasentladung. c  $l = 10$  cm,  $d = 0,12$  mm; keine Dunkelpause, unmittelbarer Übergang in die Gasentladung

so daß sich im Spannungsverlauf eine Induktionsspitze ergibt, deren Maximum ein Mehrfaches der Aufladespannung betragen kann.



Schließt man die Möglichkeit aus, daß der Kondensator bis zu diesem Zeitpunkt bereits seine ganze Energie  $\frac{1}{2}CU_0^2$  abgegeben hat, was bei den folgenden Versuchen durch ein genügend großes Energiereservoir erreicht wurde, so kann man zwei Fälle unterscheiden:

1. Ist die am Draht liegende Spannung zu niedrig, um bei dem im expandierenden Metaldampfzylinder zunächst herrschenden Druck eine Entladung zu

2. Tritt während des Stromrückganges eine hohe Induktionsspitze auf, daß die Feldstärke Draht

$$E = \frac{U_R + U_{\text{ind}}}{l}$$

einen gewissen Wert (bei unseren Versuchen 6 10 kV/cm) übersteigt, so führt dies sofort zu Gasentladung und man erhält keine Dunkel (Abb. 2 c).

#### 4. Energiebestimmung

Um eine Abschätzung der in der ersten Phase zielten Drahttemperaturen zu erhalten, muß ein die vom Draht aufgenommene Energie geme werden, zum anderen müssen die Verluste ermit werden, die durch Abstrahlung, Wärmeableitung Stoßwelle entstehen.

Die von den Drähten bis zur ersten Stromum brechung aufgenommene Energie kann man auf verschiedene Arten gewinnen: Erstens kann man aus der vom Kondensator abgegebenen Energie

$$E = \frac{1}{2}CU_0^2 - \frac{1}{2}CU_R^2 = \frac{1}{2}C(U_0^2 - U_R^2)$$

bestimmen, wobei die Verluste in den Zuleitungen im Kondensator zu berücksichtigen sind.

Zweitens erhält man sie nach der Gleichung

$$E = \int_{t=0}^{t=t_u} I \cdot U \cdot dt$$

( $t_u$  = Zeitpunkt der Stromunterbrechung)

durch Messung von Strom und Spannung. Von gemessenen Spannung darf dabei nur der Ohm Anteil in das Produkt eingehen. Im Fall der Interruption von  $t=0$  bis zum Zeitpunkt der Stromunterbrechung  $t_u$  fällt der induktive Anteil von heraus, da an den Integrationsgrenzen die Magnetfelder verschwinden.

Wenn keine Dunkelpause auftritt, ist nur zweite Methode anwendbar, wobei als  $t_u$  der Zeitpunkt des Stromminimums zu gelten hat.

#### 5. Abhängigkeit der aufgenommenen Energie von Versuchsparametern

Um Anhaltspunkte dafür zu erhalten, unter welchen Versuchsbedingungen die Drähte die größtmögliche Energiemenge je Masseneinheit aufnehmen, wurde die Abhängigkeit der aufgenommenen Energie von Aufladespannung sowie der Länge und Dicke Drahtes untersucht. Die in Abb. 3a, 3b und 4 angegebenen Meßwerte wurden nach Gl. (1) bestimmt sind mit einem Fehler unter 8% behaftet. In Abb. 3a und 3b sind die gemessenen Energiewerte (Messwerte aus mehreren Messungen) über der Aufladespannung aufgetragen, während Drahtdicke und Drahtlänge als Parameter erscheinen. Abb. 4 zeigt in derselben Weise die je Masseneinheit aufgenommene Energie. Zum Vergleich ist die statische Verdampfungsenthalpie bei Normaldruck eingetragen<sup>1</sup>. Man sieht, daß bei stoßartiger Verdampfung dem Draht

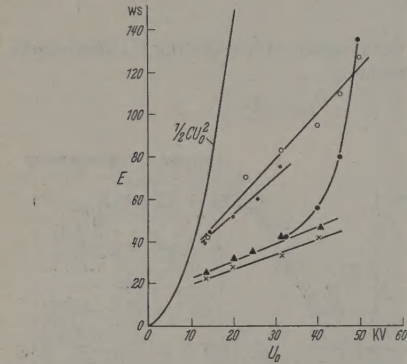


Abb. 3a. Vom Draht aufgenommene Energie  $E$  in Abhängigkeit von der Aufladespannung  $U_0$ . Cu-Drähte:  $\times$   $d=0,07$  mm,  $l=10$  cm;  $\triangle$   $d=0,07$  mm,  $l=16$  cm;  $\circ$   $d=0,10$  mm,  $l=10$  cm;  $\square$   $d=0,10$  mm,  $l=16$  cm; Ag-Draht:  $\bullet$   $d=0,10$  mm,  $l=16$  cm

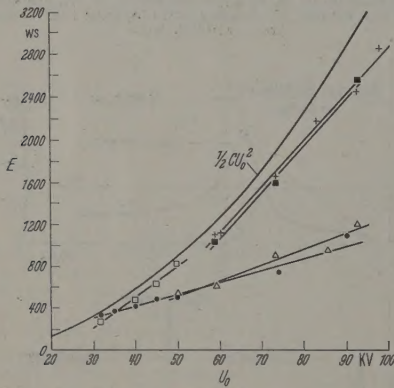


Abb. 3b. Vom Draht aufgenommene Energie  $E$  in Abhängigkeit von der Aufladespannung  $U_0$ . Cu-Drähte:  $\square$   $d=0,20$  mm,  $l=10$  cm;  $\bullet$   $d=0,20$  mm,  $l=16$  cm;  $\triangle$   $d=0,20$  mm,  $l=30$  cm;  $*$   $d=0,30$  mm,  $l=16$  cm;  $+$   $d=0,30$  mm,  $l=30$  cm. Ag-Draht:  $\blacksquare$   $d=0,30$  mm,  $l=30$  cm

zünden, so erhält man die sog. Dunkelpause, während der kein merklicher Strom fließt und die Restspannung  $U_R$  annähernd konstant bleibt (Abb. 2a und 2b). Der Metaldampfzylinder breitet sich weiter aus und am Innenrand einer Stoßwelle bildet sich, wie Kerrzellenaufnahmen zeigen [16], ein Unterdruckgebiet. Sobald in diesem Gebiet die Zündfeldstärke unter die Restfeldstärke gesunken ist, setzt eine leuchtende Gasentladung ein, die auf den Aufnahmen des zeitlichen Strom-, Spannungs- und Lichtverlaufs deutlich zu erkennen ist. Auch auf Kerrzellenaufnahmen ist die Wiederzündung klar zu sehen. Die Dauer der Dunkelpause hängt von der Restfeldstärke und der Expansionsgeschwindigkeit ab. Sie betrug bei den Versuchen 1 bis 40  $\mu$ s. Bei Restfeldstärken  $E_R < 0,3$  bis 0,4 kV/cm trat keine Wiederzündung ein (unendlich lange Dunkelpause).

<sup>1</sup> Die statische Verdampfungsenthalpie setzt sich zusammen aus der Energie zum Aufheizen des Metalls bis zum Schmelzpunkt, der latenten Schmelzwärme, der Energie zum Erhitzen des flüssigen Metalls bis zum Siedepunkt und der latenten Verdampfungswärme.



a Mehrfaches dieser Energie, bei den vorliegenden Experimenten bis zum Fünffachen, zugeführt werden kann.

Die Versuche ergeben, daß im untersuchten Bereich die Energieaufnahme proportional mit der Aufspannung wächst, wenn man die übrigen Versuchsparameter konstant läßt<sup>1</sup>. Wie Stromaufnahmen zeigen, kommt diese Proportionalität dadurch zustande, daß mit wachsender Anfangsspannung die Zeit bis zur Stromunterbrechung etwa im selben Maße kürzer wird, in dem der Strom zunimmt.

Auch mit wachsendem Querschnitt bei sonst konstanten Versuchsparametern steigt die aufgenommene Energie an, da wegen des geringeren Drahtwiderstandes die Stromstärke größer wird und, wie Stromaufnahmen zeigen, die Stromunterbrechung erst später erfolgt. Bei Verdopplung des Drahtquerschnittes wurden jeweils etwas mehr als doppelt so große Energien gemessen, solange die im Kondensator gespeicherte Energie groß gegenüber der vom Draht aufgenommenen Energie war. Die Energieaufnahme pro Gramm war also in diesem Bereich bei den dicken Drähten etwas größer als bei den dünnen.

Aus den Versuchen ergeben sich außerdem folgende nicht ohne weiteres verständliche Tatsachen. Bei Variieren der Drahtlänge zwischen 10 cm und 100 cm ändert sich die gesamte vom Draht aufgenommene Energie kaum. Die Energieaufnahme je Masseneinheit nimmt also mit abnehmender Drahtlänge zu. Außerdem ist die Energieaufnahme je Masseneinheit um so größer, je schneller die Energiezufuhr erfolgt. Es setzt einen sehr schnellen Stromanstieg bei hoher Anfangsspannung, also einen möglichst induktionsarmen Entladungskreis voraus. Zum Erreichen hoher Drahttemperaturen wird man diese beiden Tatsachen berücksichtigen müssen.

## 6. Berechnung der maximalen Temperatur unter Vernachlässigung von Energieverlusten

Aus den beschriebenen Versuchen läßt sich folgendes Bild des Explosionsvorganges gewinnen. Mit zunehmender Energieaufnahme erwärmt sich der Draht und geht innerhalb von einigen  $10^{-7}$  sec vom festen zum flüssigen Aggregatzustand über. Die Flüssigkeitssäule wird weiter aufgeheizt, wobei unter dem Einfluß von Trägheitskräften und dem Druck des magnetischen Eigenfeldes eine beträchtliche Siedepunktnöherung gegenüber dem Sieden bei Atmosphärendruck auftritt. Mit zunehmender Temperatur steigt der gaskinetische Druck außerordentlich rasch an. Überwiegt er den nach innen wirkenden magnetischen Druck (Pinchdruck), so beginnt die explosive Expansion der Drahtmaterie. Dieser Zeitpunkt läßt sich im Prinzip dadurch ermitteln, daß man entsprechend den Stromoszillogrammen den jeweiligen Pinchdruck berechnet und den gaskinetischen Druck mit Hilfe der van der Waalschen Gleichung, wobei die Temperatur aus der experimentell bestimmten Energieaufnahme des Drahtes gewonnen werden kann. Bei der Expansion bilden sich eine nach außen laufende Stoßwelle und eine nach innen laufende Entladungswelle aus. In dem Innenzylinder, den die Entladungswelle noch nicht erreicht hat, besitzt die Materie noch die volle, der jeweiligen Temperatur

entsprechende Leitfähigkeit. Außerhalb dieses Zylinders nimmt die Leitfähigkeit infolge der Expansion äußerst rasch ab. Der Strom wird infolgedessen immer mehr auf das Drahtinnere konzentriert. Der auf den Oszillogrammen ersichtliche Zeitpunkt der Stromunterbrechung fällt, wie wir annehmen möchten, im wesentlichen mit der Ankunft der Entladungswelle in der Drahtachse zusammen.

Nimmt man versuchsweise an, daß die spezifische Wärme des hochkomprimierten Gases bis zur Stromunterbrechung annähernd der spezifischen Wärme des flüssigen Kupfers entspricht, und rechnet man mit einer homogenen Erwärmung der Drahtmasse, so läßt sich eine Abschätzung der erreichten Endtemperatur auf Grund der aufgenommenen Energie durchführen. Bei den folgenden Abschätzungen wird die

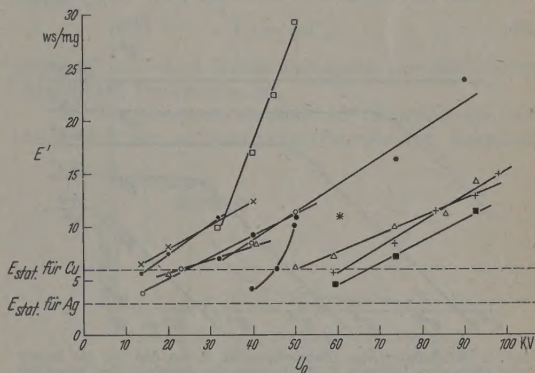


Abb. 4. Die je Masseneinheit aufgenommene Energie  $E'$  in Abhängigkeit von der Aufladespannung  $U_0$ . Cu-Drähte:  $\times$   $d = 0,07$  mm,  $l = 10$  cm;  $\blacktriangle$   $d = 0,07$  mm,  $l = 16$  cm;  $\bullet$   $d = 0,10$  mm,  $l = 10$  cm;  $\circ$   $d = 0,10$  mm,  $l = 16$  cm;  $\square$   $d = 0,20$  mm,  $l = 10$  cm;  $\bullet$   $d = 0,20$  mm,  $l = 20$  cm;  $\triangle$   $d = 0,20$  mm,  $l = 30$  cm;  $*$   $d = 0,30$  mm,  $l = 16$  cm;  $+$   $d = 0,30$  mm,  $l = 30$  cm. Ag-Drähte:  $\bullet$   $d = 0,10$  mm,  $l = 16$  cm (gekrümmte Kurve);  $\blacksquare$   $d = 0,30$  mm,  $l = 30$  cm

volle Drahtmasse eingesetzt. Aus obigen Überlegungen ergibt sich jedoch, daß nach Beginn der Expansion die aufzuheizende Drahtmasse immer kleiner wird. Das bedeutet, daß die wirkliche Temperatur der im Zentrum befindlichen Drahtmasse höher ist als die folgenden Abschätzungen ergeben.

Die dem Draht zugeführte Energie setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen

$$\left. \begin{aligned} E &= m \cdot c_a \cdot (T_s - 300) + \\ &+ m \cdot (Q_s + Q_v) + m \cdot c_b \cdot (T - T_s) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Dabei bedeutet  $m$  die Masse des Drahtes,  $T_s$  die Schmelztemperatur,  $T$  die erreichte Endtemperatur,  $Q_s$  die Schmelzwärme,  $Q_v$  die Verdampfungswärme,  $c_a$  die spezifische Wärme des festen und  $c_b$  die des flüssigen Metalls. Daraus ergibt sich

$$T = \frac{1}{c_b} \left[ \frac{E}{m} - c_a (T_s - 300) - Q_s - Q_v \right] + T_s. \quad (4)$$

Beispielsweise erhält man für einen Cu-Draht von 10 cm Länge und 0,2 mm Durchmesser bei einer Energieaufnahme  $E = 820$  Ws (Abb. 3b) eine Temperatur  $T = 53000^\circ \text{K}$ .

## 7. Energieverluste

Zunächst läßt sich sagen, daß bei einem instationären Vorgang von etwa  $10^{-6}$  sec Dauer Verluste durch Wärmeleitung und Konvektion vernachlässigbar

<sup>1</sup> Eine Ausnahme bildet der Silberdraht in Abb. 3a.



sind. Energieverluste durch die entstehende Stoßwelle sind ebenfalls nicht zu berücksichtigen, da aus Kerrzellenaufnahmen hervorgeht [16], daß die Ablösung der Luftstoßwelle von der expandierenden Drahtmaterie erst später erfolgt. Die kinetische Energie der Stoßwelle bleibt also innerhalb der Drahtmaterie als kinetische Energie der Metallatome und bewirkt lediglich eine Vorzugsrichtung.

Die Abstrahlung von Energie nach dem Stefan-Boltzmannschen  $T^4$ -Gesetz ist wesentlich schwieriger zu übersehen. Die allgemeine Lösung der Wärmeleitungsgleichung ist kompliziert und soll durch angenäherte Betrachtungen ersetzt werden.

a) Zunächst werde der Draht durch Zufuhr einer konstanten Leistung  $N$  erwärmt. Es werde außerdem die sicher unzutreffende Annahme gemacht, daß im

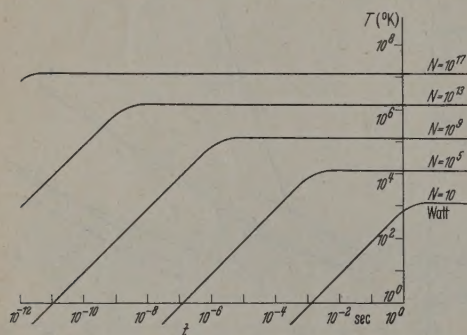


Abb. 5. Abhängigkeit der Drahttemperatur  $T$  von der Zeit bei Zufuhr einer konstanten Leistung  $N$  (Watt) unter der Annahme einer unendlich großen Wärmeleitfähigkeit, berechnet für einen Cu-Draht ( $d = 0,20$  mm,  $l = 10$  cm,  $m = 28 \cdot 10^{-3}$  g)

Inneren des Drahtes kein Temperaturgefälle auftritt, d.h. die Wärmeleitfähigkeit werde zum Zwecke einer ersten Orientierung als unendlich groß betrachtet. Die Masse des Drahtes sei  $m$ , seine Oberfläche  $f$ , die Temperatur  $T$ , die mittlere spezifische Wärme  $c$  und  $\sigma$  die Stefan-Boltzmann-Konstante. Die sich dann ergebende Differentialgleichung

$$N dt = m \cdot c \cdot dT + f \cdot \sigma \cdot T^4 \cdot dt \quad (5)$$

ist separierbar:

$$\frac{m \cdot c \cdot dT}{N - f \cdot \sigma \cdot T^4} = dt. \quad (6)$$

Durch die Substitution

$$x = \sqrt[4]{\frac{f \cdot \sigma}{N}} \cdot T$$

kommt man im wesentlichen auf das bekannte Integral

$$\int \frac{dx}{1 - x^4}$$

Wenn man annimmt, daß zur Zeit  $t=0$  die Temperatur  $T=0$  herrscht, so erhält man schließlich

$$t = \frac{m \cdot c}{N} \sqrt[4]{\frac{N}{f \cdot \sigma}} \cdot \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1 + \sqrt[4]{\frac{f \cdot \sigma}{N}} T}{1 - \sqrt[4]{\frac{f \cdot \sigma}{N}} T} \right| + \right. \\ \left. + \arctg \left( \sqrt[4]{\frac{f \cdot \sigma}{N}} T \right) \right] \quad (7)$$

Abb. 5 zeigt in doppelt logarithmischem Maßstab die Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit für einen Cu-Draht von 0,2 mm Durchmesser und 10 cm Länge mit  $N$  als Parameter. Jede einzelne Kurve zeigt zunächst einen linearen Anstieg

$$\frac{dT}{dt} = \frac{N}{m \cdot c},$$

weil im Gebiet kleiner Temperaturen die Strahlung noch unwesentlich ist, biegt dann allmählich um und nähert sich asymptotisch einer Sättigungstemperatur

$$T_{\infty} = \sqrt[4]{\frac{N}{f \cdot \sigma}},$$

die dadurch gekennzeichnet ist, daß die gesamte Leistung  $N$  von der Strahlung aufgezehrt wird, also

$$N = f \cdot \sigma \cdot T_{\infty}^4.$$

Bei unseren Versuchen wurden diesem Draht in etwa  $10^{-6}$  sec maximal  $10^3$  Ws zugeführt, was einer Leistung von  $10^9$  W entspricht. Damit ergeben sich Temperaturen kleiner als  $10^5$  °K. Eine Temperaturerhöhung auf  $10^6$  °K würde bereits eine Leistung von  $10^{13}$  W erfordern, allerdings nur  $10^{-9}$  sec lang (Abb. 5).

b) Bei großer Leistungsdichte ist zu erwarten, daß große Temperaturgradienten im Draht entstehen. Infolgedessen werden die Strahlungsverluste geringer, die erreichten Temperaturen größer als im eben behandelten Fall sein. Da jedoch die Berücksichtigung der endlichen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  beim instationären Problem große mathematische Schwierigkeiten bereitet, wird hier nur das stationäre Problem behandelt.  $\mathcal{E}(r, t)$  sei die dem Draht je Volumen- und Zeiteinheit zugeführte Energie,  $Q$  der Wärmehalt der Volumeneinheit,  $j$  die Wärmestromdichte und  $\rho$  die Dichte. Dann lautet der Energiesatz

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \operatorname{div} j = \mathcal{E}. \quad (8)$$

Ferner ist  $Q = \rho \cdot c \cdot T$  und  $j = -\lambda \cdot \operatorname{grad} T$ . Durch Elimination erhält man

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \Delta T = \mathcal{E}. \quad (9)$$

Wir betrachten einen zylindrischen Draht unendlicher Länge vom Radius  $R$ . Nach Einführung von Zylinderkoordinaten und aus Symmetriegründen ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\mathcal{E}}{\lambda}. \quad (10)$$

Sie muß im Inneren des Drahtes gelten. Am Rande ( $r=R$ ) strahlt der Draht Energie nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ab, was zu der Randbedingung

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} = \sigma \cdot T^4(R) = \frac{\mathcal{E} \cdot R}{2} \quad (11)$$

führt. Im stationären Zustand muß ja die dem Draht je Längeneinheit zugeführte Energie  $R^2 \cdot \pi \cdot \mathcal{E}$  gleich der abgestrahlten Energie  $2R \cdot \pi \cdot \sigma \cdot T^4(R)$  sein.

Die allgemeine Lösung von (10) ist

$$T(r) = \frac{\mathcal{E}}{4\lambda} \cdot r^2 + c_1 \cdot \ln r + c_2. \quad (12)$$



der Randbedingung (11) erhält man aus (12)

$$T(r) = T(R) + \frac{\varepsilon \cdot (R^2 - r^2)}{4\lambda} \quad (13)$$

ist ein parabelförmig nach außen abfallender Temperaturverlauf. Die Temperatur im Zentrum ist

$$T(0) = T(R) + \frac{\varepsilon \cdot R^2}{4\lambda} \quad (14)$$

Temperatur am Rande  $T(R)$  ist nach (11)

$$T(R) = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot R}{2\sigma}} \quad (15)$$

Abb. 6 zeigt den Verlauf von  $T(R)$  und  $T(0)$  in Abhängigkeit von der Leistungsdichte  $\varepsilon$ .

Eine grobe Abschätzung ergibt, daß es für einen Draht von  $10^{-2}$  cm Radius bei großen Leistungsdichten ( $\varepsilon > 10^{11}$  W/cm<sup>3</sup>) fast  $10^{-4}$  sec dauert, bis der stationäre Zustand ungefähr erreicht wird. Im Experiment erfolgte die Stromunterbrechung bereits

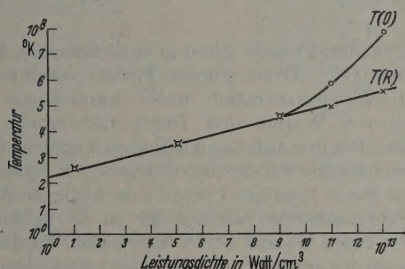


Abb. 6. Abhängigkeit der Innentemperatur  $T(0)$  und der Außentemperatur  $T(R)$  von der Leistungsdichte  $\varepsilon$  für einen Cu-Draht ( $d = 0,20$  mm)

bei  $10^{-6}$  sec bei einer mittleren Leistungsdichte von  $10^{12}$  W/cm<sup>3</sup>. Die im Zentrum erreichten Temperaturen dürften also etwa 1 % der stationär berechneten sein, d. h. bei  $\varepsilon = 10^{12}$  W/cm<sup>3</sup> etwas weniger als  $10^5$  °K (Abb. 6). Das stimmt mit unseren beiden anderen Abschätzungen überein.

Ein Hinweis auf das Auftreten eines großen Temperaturgradienten liefert der experimentell gemessene zeitliche Verlauf der Lichtemission. Während des Aufheizvorganges beobachtet man einen Lichtimpuls, der sehr schnell abklingt<sup>1</sup> (Abb. 7). Wenn die Temperatur über den Drahtquerschnitt stationär ist, so würde gelten

$$-m \cdot c \cdot dT = \sigma \cdot f \cdot T^4 \cdot dt \quad (16)$$

Integration liefert

$$t = \frac{m \cdot c}{3 \cdot \sigma \cdot f} \left( \frac{1}{T^3} - \frac{1}{T_0^3} \right) \quad (17)$$

$T_0$  die Temperatur zur Zeit  $t=0$  ist. Nach dieser Gleichung fällt z. B. bei einem Cu-Draht von  $0,5 \times 10^{-2}$  cm Durchmesser die Temperatur in  $14 \mu\text{sec}$  von  $10^4$  °K auf die Hälfte ab, während das Experiment dafür nur einige  $\mu\text{sec}$  liefert. Dies kann man so deuten, daß infolge der endlichen Wärmeleitfähigkeit der Energietransport aus dem Drahtinneren langsamer erfolgt als die Abstrahlung von der Oberfläche. Werden daher im Drahtinneren wesentlich höhere Temperaturen als am Rande herrschen. Das schnelle Abklingen des ersten Lichtimpulses kann auch durch

Ein zweiter, langdauernder Lichtimpuls tritt nach der ersten Lichtpause auf und rührt von der Gasentladung her.

die Expansion der Drahtmaterie erklärt werden [18]. Die Randzonen des Drahtes kühlen sich bei einer adiabatischen Expansion sehr schnell ab und bilden eine für das aus den Innenbezirken kommende Licht optisch undurchsichtige Dampfschicht. Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten läßt sich an Hand der vorliegenden Messung des zeitlichen Lichtverlaufs nicht fällen.

c) Im Temperaturbereich zwischen  $10^4$  °K und  $10^5$  °K beginnt der Beitrag der Leitungselektronen zur spezifischen Wärme merklich zu werden. Die Entartung des Elektronengases ist oberhalb  $10^5$  °K weitgehend aufgehoben und damit wird ein wesentlicher Teil der vom Draht aufgenommenen Energie zur Anregung der Elektronenfreiheitsgrade verwendet. Die wahre Temperatur nähert sich asymptotisch dem Wert

$$T_W = \frac{2}{3} T \quad (18)$$

wenn  $T$  die ohne Berücksichtigung der Elektronen berechnete Temperatur ist.

Bei Temperaturen oberhalb  $10^5$  °K würde ein weiterer Teil der aufgewandten Energie zur Anregung

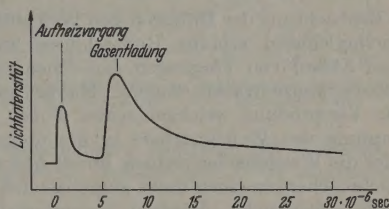


Abb. 7. Lichtverlauf bei Explosion eines Cu-Drahtes.  $U_0 = 20$  kV,  $C = 0,5 \mu\text{F}$ ,  $d = 0,05$  mm,  $l = 14$  cm

und Ionisierung in tiefer liegenden Elektronenschalen verbraucht. Eine Aussage darüber läßt sich jedoch nicht ohne weiteres machen, da hierzu die Kennlinien der Anregungs- und Ionisierungsfunktionen fehlt.

### Zusammenfassung

Es werden Kupfer- und Silberdrähte von etwa  $0,1$  mm Durchmesser mit Hilfe einer Kondensator-entladung stoßartig verdampft. Aus Oszillogrammen des Strom- und Spannungsverlaufes sowie aus optischen Beobachtungen des Leuchtvorganges lassen sich Aussagen über den Ablauf der Explosion und die dabei vom Draht gewonnene Energie gewinnen. Aus der gemessenen Energieaufnahme kann unter Berücksichtigung der Energieverluste durch Strahlung, Stoßwellen usw. die bei einer Drahtexplosion erreichte Temperatur abgeschätzt werden, die über  $50000$  °K beträgt. Es wird gezeigt, daß bei großen Leistungsdichten ( $> 10^{11}$  W/cm<sup>3</sup>) die Temperaturen im Drahtinneren wesentlich höher sein können als in den Randzonen. Dies rührt einmal davon her, daß infolge der von außen nach innen fortschreitenden Expansion der Drahtmaterie die Stromleitung auf den inneren Teil des Drahtes beschränkt wird, wodurch dort eine stärkere Aufheizung bewirkt wird. Weiterhin kann die im Innern aufgenommene Energie infolge der endlichen Wärmeleitfähigkeit nicht so schnell an die Randbezirke weitergeleitet werden, wie sie dort durch Strahlung verlorengeht. Dadurch entsteht ein mit zunehmender Leistungsdichte ansteigender Temperaturgradient.



**Literatur:** [1] ANDERSON, J. A.: *Astrophys. J.* **51**, 37 (1920). — [2] SMITH, S. A.: *Astrophys. J.* **61**, 186 (1925). — [3] ANDERSON, J. A., and S. SMITH: *Astrophys. J.* **64**, 295 (1926). — [4] KLEEN, W.: *Ann. Phys.* **11**, 579 (1931). — [5] WRANA, J.: *Arch. Elektrotechn.* **33**, 656 (1939). — [6] LOCHTE-HOLTGREVEN, W.: *LRS-L4m/51-P.* 325—337 (1951). — [7] EISELT, B.: *Z. Physik* **132**, 54 (1952). — [8] CONN, W. M.: *Z. angew. Phys.* **7**, 539 (1955). — [9] ZERNOW, L., and G. HAUSER: *Phys. Rev.* **98**, 1555 (1955). — [10] KVARKHSAVA, J. F., A. A. PLIUTO, A. A. CHERNOV i V. V. BONDARENKO: *Sovjet Phys. JETP* **3**, 40 (1956). — [11] BARRINGTON, A. E.: *Brit. J. Appl. Phys.* **7**, 400 (1956). — [12] O'DAY, M.: Third International Conference on Ionisation

Phenomena in Gases, Venedig 1957. — [13] KAPPELMAYER, R.: Diplomarbeit T.H. München 1956. — [14] KEILHACKER, M.: Diplomarbeit T.H. München (1957). — [15] LÖWEN, J.: *Diplomarbeit T.H. München* 1957. — [16] MÜLLER, W.: *Z. Physik* **149**, 397 (1957). — [17] BONPAS, M., A. ERTAUD, J. P. LEGRAND et R. MEUNIER: *J. Phys. Radium* **18**, 585 (1957). — [18] DAVID, E.: *Z. Physik* **150**, 162 (1958).

Privatdozent Dr. EWALD FÜNFER,  
Dipl.-Ing. MARTIN KEILHACKER,  
Dipl.-Phys. GÜNTHER LEHNER,

Labor für Technische Physik  
der Technischen Hochschule München

## Diffusion über Grenzflächen im System Weichmacher-Polyvinylchlorid

Von K. HEINE, K. H. HELLWEGE und W. KNAPPE

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. Februar 1958)

### I. Einleitung

Die Beobachtung der Diffusion von Weichmachern in Polyvinylchlorid erlaubt Rückschlüsse auf den zeitlichen Ablauf von Vorgängen, bei denen sich die Weichmacherkonzentration ändert. Hierher gehören z. B. die Versprödung weichgemachter Folien durch Verdampfung des Weichmachers in die umgebende Luft oder die Weichmacherverluste durch Abwandern des Weichmachers in einen dicht angrenzenden anderen Stoff. Zahlreiche Arbeiten beschränken sich darauf, die Gewichtsverluste weichgemachter Folien bei Lagerung in bewegter Luft [1], in extrahierenden Flüssigkeiten wie z. B. Wasser, wäßrige Seifenlösung, Mineralöl, organische Lösungsmittel [2], [3], [4], in Absorptionsmitteln [5], [6], oder bei Berührung mit anderen festen Stoffen wie Lackschichten, Folien aus Nitrocellulose oder Polyvinylchlorid mit anderer Weichmacherkonzentration [7], [8], [9], in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Dimensionen der Probe zu bestimmen. Bei allen diesen Vorgängen spielt die Diffusion des Weichmachers eine entscheidende Rolle. Das zeigt sich besonders dann, wenn die Gewichtsverluste entsprechend den Gesetzen der Diffusion proportional mit der Wurzel aus der Zeit verlaufen. Bei einem solchen Verhalten erscheint es sinnvoll, den Vorgang durch einen Diffusionskoeffizienten zu beschreiben, welcher allerdings keine Materialkonstante ist, sondern von den Bedingungen des Versuchs abhängt [10], [11]. In einigen Arbeiten werden Diffusionskoeffizienten aus den Weichmacherverlusten im Vakuum [12] oder in bewegter Luft [13] bestimmt. Die Problematik dieser Methode besteht darin, daß mit sinkender Weichmacherkonzentration an der Probenoberfläche dort der Diffusionskoeffizient erheblich absinkt und die Zufuhr von Weichmacher aus dem Inneren der Probe gehemmt wird. Bei der Auswertung pflegt man einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten sowie die Weichmacherkonzentration Null an der Oberfläche vorauszusetzen. Die erste Voraussetzung ist sicher nicht erfüllt. Die folgenden Versuche sollen zeigen, daß unter Umständen auch die zweite Voraussetzung zweifelhaft ist.

Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Weichmachern in

Polyvinylchlorid wurde schon in einer früheren Arbeit untersucht [14]. Dabei wurden Proben verschiedener Weichmacherkonzentration unter kurzzeitiger Einwirkung von Wärme und Druck miteinander verschweißt. Bei den anfangs erwähnten Versuchen über die Weichmacherwanderung dagegen hat man sich meistens damit begnügt, Proben verschiedener Weichmacherkonzentration miteinander in Berührung zu bringen. Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Proben wieder getrennt und ihre Gewichtsänderungen gemessen. Ziel der vorliegenden Arbeit soll es sein, aufzuklären, ob die sich berührenden Flächen ein wesentliches Hindernis für die Diffusion bilden, oder ob sie zu denselben Ergebnissen führen wie verschweißte Grenzflächen.

Die Untersuchungen wurden mit dem in der Kunststoffverarbeitung häufig verwendeten Weichmacher Diäthylhexylphthalat (DOP) unternommen. Als Polyvinylchlorid (PVC) wurde Vestolit P<sup>1</sup>, ein Emulsionspolymerisat, welches sich besonders zur Herstellung gießfähiger Pasten eignet, verwendet.

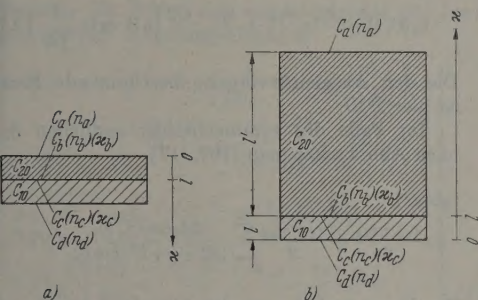
### II. Experimentelles

Zur Herstellung der Proben wurden im Vakuum entlüftete Pasten in Formen gegossen und bei 160° C im Wärmeschrank geliert. Besonders bei Pasten höherer Weichmacherkonzentration müssen die Formen während des Geliervorganges langsam rotieren, damit sich in der Probe keine Konzentrationsgefälle infolge Sedimentation ausbilden. Die Formen bestanden aus zwei Glasplatten, die durch Metallringe auf einem gewünschten Abstand gehalten wurden, so daß sich flache zylindrische Proben mit Deckflächen von der Oberflächengüte des Glases ergaben. Diese Flächen ermöglichen eine genaue Bestimmung des Brechungsindex und garantieren eine innige Berührung während des Diffusionsvorgangs zwischen zwei derartigen Proben. Da die Grenzflächen unsichtbar werden, wenn man zwei Proben verschiedener Weichmacherkonzentration mit ihren glatten Flächen unter leichtem Druck in Berührung bringt, kann aus dem Fehlen von Reflexionserscheinungen geschlossen wer-

<sup>1</sup> Handelsname der Chemischen Werke Hüls, Aktiengesellschaft.



daß der Abstand der beiden Flächen durchweg größer als die mittlere Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ist. Die beiden Teile der Probe lassen sich nach dem Ablauf einwandfrei wieder trennen, ohne daß eine Verletzung der aufeinanderliegenden Flächen stattfindet. Zur näheren Untersuchung der Konzentrationsverhältnisse in der Grenzfläche wurde bei verschiedenen Proben der Brechungsindex als Maß für die Weichmacherkonzentration an den Grenzflächen mit Hilfe eines handelsüblichen Abbe-Refraktometers bestimmt. Der Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Konzentration für das System Polyvinylchlorid-Diäthylhexylphthalat ist



u. b. Probenanordnung für Diffusionsversuche. a Symmetrisches endliches System; b halbseitig unendliches System

ent [14]. Die geometrische Anordnung der Proben in den Experimenten ist in Abb. 1a und 1b dargestellt:

Bei kann in einer Probenanordnung gemäß Abb. 1b das System so lange als halbseitig unendlich betrachtet werden wie  $C_a$  konstant bleibt (Abb. 3). Hierdurch wird die Rechnung wesentlich vereinfacht. Für die Versuche erwies sich  $l' \approx 10l$  ausreichend.

Die Experimente wurden folgendermaßen durchgeführt: Eine Reihe völlig gleicher Proben gemäß Abb. 1a und 1b wurde zusammengesetzt und jede Probe oben und unten mit Glasplatten abgedeckt, um eine Verdampfung von Weichmacher an den Stellen zu verhindern. Diese Proben wurden zeitlich in einen Wärmeschrank mit Luftumwälzung gebracht. Die Temperatur blieb zeitlich konstant.

In bestimmten Zeitabständen wurden jeweils mehrere Proben (meistens 3 oder 4) gleichzeitig entnommen. An ihnen wurden die Brechungsindizes  $n_a$  und  $n_d$  mit dem Abbe-Refraktometer bei 20°C bestimmt und der Mittelwert für die betreffenden Meßpunkte gebildet. Jede einzelne Probe trägt also nur einen Mittelwertbildung für einen Meßpunkt bei der Ermittlung der Zeitabhängigkeit bei. Mehrere dieser Meßreihen bei verschiedenen Temperaturen wurden durchgeführt.

Es stellte sich heraus, daß zwischen  $n_b$  und  $n_c$  eine lineare und temperaturabhängige Differenz auftritt. Man kann voraussetzen, daß der Brechungsindex ein Maß für die Konzentration in den Grenzflächen ist, so kann man sich also die Konzentrationen beidseitig der Grenzfläche nicht aus, sondern es bleibt eine Zeitabhängigkeit in der Konzentration bestehen, welche mit der Zeit verringert (Abb. 2, 3).

Bei der Auswertung ist folgendes zu bedenken: Da beidseitig der Berührungsfäche ( $n_b$  und  $n_c$ ) im Gegensatz zu

den Randflächen ( $n_a$  und  $n_d$ ) ein Konzentrationsgefälle vorliegt ( $\frac{\partial c}{\partial x} \neq 0$ ), so trifft die zuvor gemachte

Voraussetzung, daß der Brechungsindex ein Maß für die Konzentration in der Grenzfläche ist, sicher nur dann zu, wenn die Änderungen im Brechungsindex, bezogen auf eine Strecke von der Wellenlänge des sichtbaren Lichts klein sind. Dieser Zustand wird mit fortschreitender Diffusion immer mehr erreicht. Eine Abschätzung des Brechungsgefälles zu Beginn des Vorgangs ist leicht möglich, da wir in diesem Fall das System als unendlich ausgedehnt betrachten können.

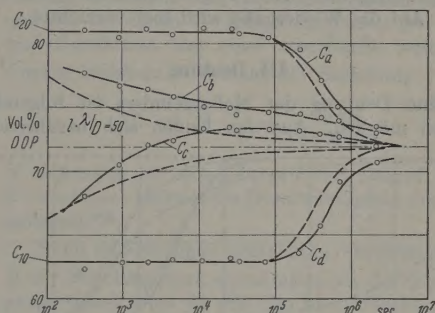


Abb. 2. Diffusion über Grenzflächen im symmetrischen endlichen System bei 80°C und  $l = 2,34$  mm. ----- Berechnete Kurve

Im Fall ungehinderter Diffusion gilt beidseitig der Berührungsfäche, welche bei  $x=0$  angenommen wird [15]

$$\left. \begin{aligned} c(x, t) &= c_{10} + \frac{c_{20} - c_{10}}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \\ c_{20} &> c_{10}; \quad \operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

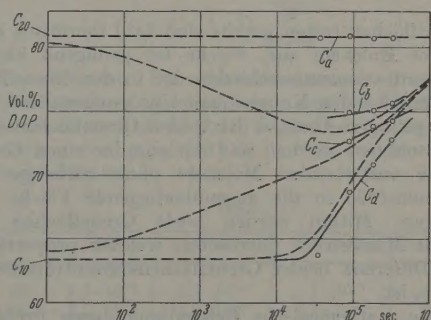


Abb. 3. Diffusion über Grenzflächen im halbseitig unendlichen System bei 60°C und  $l = 0,5$  mm. ----- Berechnete Kurve

Hieraus folgt

$$\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{c_{20} - c_{10}}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (2)$$

Setzen wir  $c$  und  $n$  im betrachteten Konzentrationsintervall einander proportional, so gilt

$$\frac{\partial n}{\partial x} = - \frac{\Delta n}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (3)$$

Mit den folgenden, die experimentellen Verhältnisse annähernd beschreibenden Werten  $\Delta n = 10^{-2}$  und  $D = 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  [14] ergibt sich bereits nach  $10^3 \text{ sec}$



auf der Strecke von  $0,5 \mu$  ein Brechungsgefälle von nur noch  $\Delta n \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$ . Da sich der Vorgang der Totalreflexion in einer Schichtdicke abspielt, welche kleiner ist als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, erscheint es gerechtfertigt, bei Zeiten länger als  $10^3$  sec den Einfluß des Brechungsgefälles zu vernachlässigen.

Die Abb. 2 und 3 zeigen den typischen zeitlichen Verlauf der aus den Brechungsindizes ermittelten Konzentrationen für die in Abb. 1a und b dargestellten Fälle (ausgezogene Kurven). Weitere Messungen bei Temperaturen zwischen 20 und  $100^\circ \text{C}$  und bei Anfangskonzentrationen zwischen 75 und 35 Gewichtsprozent DOP zeigten einen ähnlichen Verlauf. Auf die Wiedergabe wird hier verzichtet.

### III. Deutung

Eine Deutung der Meßergebnisse ist folgendermaßen möglich. Aus den beiden sich berührenden

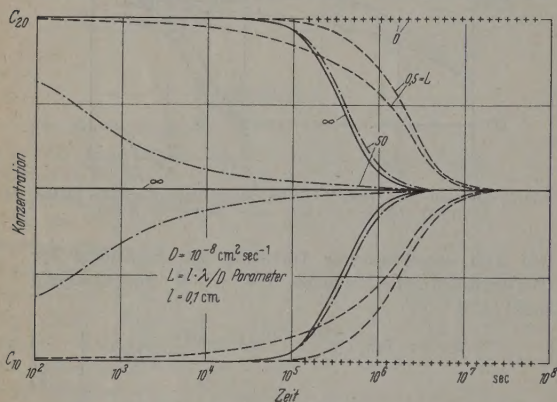


Abb. 4. Einfluß des Parameters  $L = \frac{l \cdot \lambda}{D}$  auf den zeitlichen Ablauf der Diffusion in einem symmetrischen endlichen System

Grenzflächen treten jeweils eine Zahl thermisch aktivierter Molekeln aus, welche bei genügend kleinen Konzentrationsunterschieden der in der Grenzfläche vorherrschenden Konzentration proportional ist. Bei dem geringen Abstand der beiden Grenzflächen kann angenommen werden, daß die aus der einen Grenzfläche austretenden Molekeln ohne vorherige Zusammenstöße in die gegenüberliegende Fläche eindringen. Mithin werden beide Grenzflächen von einem Massestrom durchsetzt, welcher proportional der Differenz beider Grenzflächenkonzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  ist.

Die mathematische Behandlung dieses Problems läuft darauf hinaus für die partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad i = 1, 2 \quad (4)$$

innerhalb jedes der beiden Teile einer Probe Lösungen zu finden, welche an der Stelle der Berührung  $x_0 = x_c$  die Randbedingung

$$D \frac{\partial c_2}{\partial x} = D \frac{\partial c_1}{\partial x} = -\lambda (c_2 - c_1) \quad (5)$$

erfüllen.  $D$  und  $\lambda$  werden als konstante Größen angesehen. Der Ansatz (5) entspricht übrigens der Randbedingung 3. Art in der mathematischen Behandlung der Wärmeleitung.

Die einfachste Lösung ergibt sich im (in der Arbeit experimentell nicht untersuchten) Fall beiderseitig unendlich ausgedehnten Systems [16] der Stelle der Berührung bei  $x=0$

$$c_2(x, t) = \frac{c_{10} + c_{20}}{2} + \frac{c_{20} - c_{10}}{2} \times \left\{ \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + e^{\frac{\lambda x + \lambda^2 t}{D}} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{\lambda}{\sqrt{D}} \sqrt{t} \right) \right\}$$

mit  $\operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x$ . Insbesondere erhält man  $x=0$  die einfache Beziehung

$$c_2(0, t) = \frac{c_{10} + c_{20}}{2} + \frac{c_{20} - c_{10}}{2} \left( e^{\frac{\lambda^2 t}{D}} \operatorname{erfc} \frac{\lambda}{\sqrt{D}} \sqrt{t} \right)$$

Die den Ausgleichsvorgang bestimmende Konstante ist hier  $\lambda^2/D$ .

Im Falle des symmetrischen endlichen Systems nach Abb. 1a hat man [16], [17]

$$c_2(x, t) = \frac{c_{20} + c_{10}}{2} + \frac{c_{20} - c_{10}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L \cos(\beta_n x)}{[\beta_n^2 L + L^2] \cos \beta_n l} e^{-\beta_n^2 T}$$

Zur Vereinfachung wurden hier die folgenden dimensionslosen Variablen

$$\xi = \frac{x}{l}, \quad T = \frac{Dt}{l^2}$$

und der dimensionslose Parameter

$$L = \frac{l \cdot \lambda}{D} = h \cdot l$$

eingeführt.

Die Eigenwerte  $\beta_n$  sind die positiven Wurzeln der Gleichung

$$\beta_n \operatorname{tg} \beta_n l - L = 0.$$

Insbesondere findet man für  $x=0$  (entsprechend  $\xi=0$ ) und  $x=l$  (entsprechend  $\xi=1$ )

$$c_2(0, t) = \frac{c_{20} + c_{10}}{2} + \frac{c_{20} - c_{10}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L e^{-\beta_n^2 T}}{(\beta_n^2 L + L^2) \cos \beta_n l}$$

$$c_2(l, t) = \frac{c_{20} + c_{10}}{2} + \frac{c_{20} - c_{10}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L e^{-\beta_n^2 T}}{(\beta_n^2 L + L^2)}$$

Abb. 4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentration an den vier Rand- und Grenzflächen ( $c_a$  bis  $c_d$ ) für verschiedene Werte von  $L = \frac{l \cdot \lambda}{D}$ .  $L=0$  bedeutet verbotene,  $L=\infty$  ungehinderte Diffusion. Bei der Zeichnung wurden die Zahlenwerte aus den Abb. 18 und 19 in [17] entnommen. Um die dort angegebenen Abszissenwerte in Zeiten umzurechnen, wurde der Hinblick auf die hier vorliegenden experimentellen Verhältnisse  $l=0,1$  cm und  $D=10^{-8}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> gesetzt.

Im Falle der Anordnung nach Abb. 1b wurde versucht, eine Lösung mit Hilfe der Laplace-Transformation zu gewinnen. Zu beiden Seiten der sich berührenden Grenzflächen werden die Funktionen

$$c_1(x, t) \quad 0 < x \leq l \quad \text{und} \quad c_2(x, t) \quad l \leq x \leq \infty$$



t folgenden Anfangs- und Randbedingungen ange-  
setzt:

$$\left. \begin{aligned} \text{für } t=0 \text{ gilt: } c_1 &= c_0, c_2 = 0. \\ \text{für } x=0 \text{ gilt: } \frac{\partial c_1}{\partial x} &= 0. \\ \text{für } x=\infty \text{ gilt: } c_2 &= 0. \\ \text{für } x=l \text{ gilt: } \frac{\partial c_1}{\partial x} &= \frac{\partial c_2}{\partial x} = -\frac{\lambda}{D} \cdot (c_1 - c_2). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Die Unterfunktionen lassen sich leicht finden. Entwickelt man sie in eine geometrische Reihe, so kann man an Hand der vorliegenden Tabellen [18] nur die ersten beiden Reihenglieder in den Oberbereich transmutieren. Es ergibt sich somit folgende für kurze Zeiten gültige Näherungslösung:

$$\left. \begin{aligned} x, t) &= c_0 - \frac{c_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{l-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erfc} \frac{l+x}{2\sqrt{Dt}} \right\} + \\ &+ \frac{c_0}{2} e^{\frac{4\lambda^2}{D}t} \left\{ e^{\frac{2\lambda(l-x)}{D}} \operatorname{erfc} \left( \frac{l-x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{2\lambda}{\sqrt{D}} \sqrt{t} \right) + \right. \\ &+ e^{\frac{2\lambda(l+x)}{D}} \operatorname{erfc} \left( \frac{l+x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{2\lambda}{\sqrt{D}} \sqrt{t} \right) \left. \right\} + \\ &+ \frac{c_0 \cdot \lambda}{\sqrt{D}} \left\{ \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(3l-x)^2}{4Dt}} - \frac{4\lambda t + 3l-x}{\sqrt{D}} \times \right. \\ &\times e^{\frac{(3l-x)2\lambda + 4\lambda^2 t}{D}} \operatorname{erfc} \left( \frac{3l-x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{2\lambda}{\sqrt{D}} \sqrt{t} \right) \left. \right\} + \\ &+ \frac{c_0 \cdot \lambda}{\sqrt{D}} \left\{ \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(3l+x)^2}{4Dt}} - \frac{4\lambda t + 3l+x}{\sqrt{D}} \times \right. \\ &\times e^{\frac{(3l+x)2\lambda + 4\lambda^2 t}{D}} \operatorname{erfc} \left( \frac{3l+x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{2\lambda}{\sqrt{D}} \sqrt{t} \right) \left. \right\} \dots, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$\left. \begin{aligned} x, t) &= \frac{c_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{x-l}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{x+l}{2\sqrt{Dt}} \right\} - \\ &- \frac{c_0}{2} e^{\frac{4\lambda^2}{D}t} \left\{ e^{\frac{(x-l)2\lambda}{D}} \operatorname{erfc} \left( \frac{x-l}{2\sqrt{Dt}} + \frac{2\lambda}{\sqrt{D}} \sqrt{t} \right) - \right. \\ &- e^{\frac{(x+l)2\lambda}{D}} \operatorname{erfc} \left( \frac{x+l}{2\sqrt{Dt}} + \frac{2\lambda}{\sqrt{D}} \sqrt{t} \right) \left. \right\} - \dots \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

analoge Glieder wie bei  $c_1$ .

Für  $x=l$  und  $t \rightarrow 0$  ergeben sich zu (6) analoge Ausdrücke, ebenso für  $t \rightarrow \infty$ . Der Fall verbotener Diffusion (großer Kontaktwiderstand,  $\lambda=0$ ) wird ebenfalls richtig wiedergegeben. Dahingegen versagen die vorstehenden Ausdrücke für  $\lambda \rightarrow \infty$  und größere Zeiten. Eine vollständige für alle Zeiten gültige Lösung ergibt sich, wenn man die Unterfunktionen mit Hilfe der komplexen Umkehrformel in den Originalbereich transformiert [16]. Man erhält die beiden Fourier-Integrale

$$= \frac{c_0 \cdot 2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\cos u x \sin u l e^{-D u^2 t} du}{u \left( 1 - \frac{D}{\lambda} u \sin 2ul + \frac{D^2}{\lambda^2} u^2 \sin^2 ul \right)}, \quad (14)$$

$$\left. \begin{aligned} &= \frac{c_0 \cdot 2}{\pi} \times \\ &\int_0^\infty \frac{\sin ul \left( \cos u x - \frac{D}{\lambda} u \sin ul \cos u(x-l) \right) e^{-D u^2 t} du}{u \left( 1 - \frac{D}{\lambda} u \sin 2ul + \frac{D^2}{\lambda^2} u^2 \sin^2 ul \right)}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Man überzeugt sich leicht, daß (14) und (15) die geforderten Randbedingungen (11) erfüllen. Die in Abb. 3 gestrichelt eingezeichneten Kurven wurden mit Hilfe der vorstehenden Beziehungen berechnet, wobei sich die Werte für Zeiten größer als  $10^4$  sec durch numerische Integration aus (14) und (15) ergaben.

Die physikalische Bedeutung der Größe  $\lambda$ , insbesondere ihr Zusammenhang mit dem Gleichgewichtsdampfdruck des Weichmachers, der sich in einem geschlossenen Gefäß über dem Weich-PVC ausbilden würde, läßt sich durch folgende Betrachtung gewinnen: Zwischen dem Gleichgewichtsdampfdruck  $p_d$  und der bei einem Verdampfungsprozeß pro Flächen- und Zeiteinheit aus einer Oberfläche austretenden Anzahl Molekeln  $\dot{N}$  besteht die Beziehung

$$\dot{N} = N \cdot \frac{\bar{w}}{4} = \frac{N_L p_d}{\sqrt{2\pi M R T}}. \quad (16)$$

$N$  = Anzahl der Molekeln pro  $\text{cm}^3$  Dampf;  
 $\bar{w}$  = mittlere thermische Geschwindigkeit der Dampfmolekeln.

Nach unserer oben gemachten Voraussetzung soll  $\dot{N}$  der Weichmacherkonzentration an der Grenzfläche proportional sein. Es gilt also im beobachteten Konzentrationsintervall

$$p_d = k \cdot c$$

und damit

$$\dot{N} = \frac{N_L \cdot k \cdot c}{\sqrt{2\pi M R T}}. \quad (17)$$

Multipliziert man  $\dot{N}$  mit der Molekelmasse  $\mu$ , so erhält man den Massestrom

$$(\dot{N}_1 - \dot{N}_2) \mu = \frac{N_L \cdot k (c_1 - c_2)}{\sqrt{2\pi M R T}} \mu = \lambda (c_1 - c_2) \quad (18)$$

und schließlich

$$\lambda = k \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}}. \quad (19)$$

Aus früheren Dampfdruckmessungen über reinen Weichmachern [20] kann man sich die Größe  $k$  und damit  $\lambda$  verschaffen. Tabelle 1 bringt eine Zusammenstellung von  $p_d$ ,  $k$  [20],  $\lambda$  und  $D$  [14] für Diäthylhexylphthalat.

Tabelle 1

$\vartheta$ [°C]	$p_d$ [Torr]	$k$ [ $\text{cm}^3 \text{sec}^{-2}$ ]	$\lambda$ [ $\text{cm sec}^{-1}$ ]	$D$ [ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ]
40	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$
60	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$
80	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-8}$

Geht man nun mit diesen Zahlenwerten von  $\lambda$  und  $D$  in die Berechnung des Konzentrationsverlaufs gemäß (8) ein, so werden die experimentell gefundenen Verhältnisse tatsächlich angenähert richtig beschrieben. Abb. 2 zeigt das Ergebnis einer Messung bei 80° C und einer Folienstärke von  $l=2,34$  mm, d.h. mit den Werten von Tabelle 1 für 80° C hat der dimensionslose Parameter  $L$  den Wert  $L = \frac{l \cdot \lambda}{D} = 60$ . Die gestrichelte Kurve dagegen zeigt den nach der Rechnung für  $L=50$  (vgl. [17] Abb. 18 und 19) zu erwartenden Verlauf. Die Übereinstimmung ist so befriedigend, daß unser obiger Ansatz (19) gerechtfertigt erscheint.



Die noch verbleibende Differenz kann nicht darauf zurückgeführt werden, daß das mit  $L=60$  durchgeführte Experiment mit einer für  $L=50$  berechneten Kurve verglichen wurde, da der Einfluß von  $L$  nur schwach ist (vgl. Abb. 4). Insbesondere kann der von der Rechnung abweichende unsymmetrische Verlauf der beiden mittleren Kurven auf folgende Weise verstanden werden: Mit fortschreitender Diffusion vergrößert sich das Volumen der Probenhälfte mit anfänglich niedriger Weichmacherkonzentration (Quellung), während die andere Probenhälfte mit gleicher Geschwindigkeit schrumpft. Damit verschieben sich die Grenzflächen, welche in der Rechnung als feststehend angenommen werden, in Richtung höherer Weichmacherkonzentrationen. HARTLEY und CRANK [21] haben gezeigt, daß man in solchen Fällen zweckmäßig mit einem Bezugssystem arbeitet, in dem die Längeneinheit auf gleiche Massen einer Komponente bezogen wird. Da in dem hier betrachteten Fall die Massen an PVC zu beiden Seiten der wandernden Grenzflächen konstant bleiben, können in einem solchen Bezugssystem die Grenzflächen als fest betrachtet werden. Allerdings muß dann die Voraussetzung eines konstanten Konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten aufgegeben werden. Das würde aber die Rechnungen mit der Randbedingung 3. Art erheblich erschweren.

Abb. 3 zeigt das Ergebnis einer Messung bei  $60^\circ\text{C}$  für die Randbedingungen nach Abb. 1b und den Vergleich mit der Theorie. Auch hier wird der Kurvenverlauf richtig wiedergegeben.

Bemerkenswert ist, daß in beiden Fällen (Abb. 2 und 3) auch nach langer Zeit kein vollständiger Konzentrationsausgleich stattfindet. Es ist denkbar, daß diese Erscheinung mit Änderungen der Struktur, z.B. infolge Molekelorientierung durch Quellung verknüpft ist.

Die vorliegenden Ausführungen zeigen, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit des Weichmachers bei der Diffusion über Grenzflächen eine wichtige Rolle spielt. Es ist zu vermuten, daß dies auch beim Austritt von Weichmachermolekeln aus der Oberfläche des weichgemachten PVC ins Vakuum der Fall ist. Damit erscheint es zweifelhaft, ob es berechtigt ist, die Weichmacherkonzentration an der Oberfläche einer im Vakuum befindlichen Probe wie in früheren Arbeiten [12], [13] gleich Null zu setzen. An Stelle dieser einfachen Randbedingung muß auch hier die Randbedingung 3. Art gewählt werden.

#### Zusammenfassung

Bringt man zwei Proben Polyvinylchlorid mit verschiedenem Weichmachergehalt in Berührung, so findet über die sich berührenden Grenzflächen hinweg

Diffusion des Weichmachers statt. Messungen des Brechungsindex zeigen an, daß an den Grenzflächen ein von Zeit und Temperatur abhängiger Sprung in der Konzentration und damit ein „Kontaktwiderstand“ für die diffundierende Substanz besteht. Dieser Kontaktwiderstand hängt zusammen mit dem Gleichgewichtsdampfdruck des Weichmachers über weichgemachtem Polyvinylchlorid und läßt sich an Hand bekannter Meßergebnisse über den Dampfdruck des reinen Weichmachers abschätzen. Die mathematische Behandlung des vorliegenden Problems führt auf Randbedingungen 3. Art. Außer den bisher bekannten Lösungen wurde mit Hilfe der Laplace-Transformation eine Lösung für ein zusammengesetztes einseitig unendlich ausgedehntes System angegeben. Die exakte Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D$  und der den Konzentrationsprung bestimmenden Größe  $\lambda$  wird erschwert durch die fortwährende Verschiebung der beiden sich berührenden Grenzflächen infolge der mit der Weichmacherdiffusion verknüpften Quellung bzw. Schrumpfung der beiden Probenstücke. Außerdem findet auch nach langen Zeiten kein vollständiger Konzentrationsausgleich statt.

Die Versuche wurden an Mischungen eines Emulsionspolymerisats mit Diäthylhexylphthalat im Konzentrationsbereich von 35 bis 75 Gew.-% Weichmacher und bei Temperaturen zwischen  $20$  und  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt.

**Literatur:** [1] HOFMEIER, H.: *Kunststoffe* **38**, 325 (1948). — [2] REED, M.C.: *Industr. Engng. Chem.* **35**, 896 (1943). — [3] RIDER, D., and J.K. SUMNER: *Industr. Engng. Chem. Anal. Edit.* **17**, 730 (1945). — [4] REED, M.C., and J. HARDING: *Industr. Engng. Chem.* **41**, 678 (1949). — [5] MERZ, A.: *Kunststoffe* **47**, 69 (1957). — [6] FREY, H.E.: *Kunststoffe* **46**, 81 (1956). — [7] BECK, G., u. A. ROSENBERG: *Kunststoffe* **42**, P 101 (1952). — [8] BECK, G.: *Kunststoffe* **45**, 230 (1955). — [9] ZÖHRER, K., u. A. MERZ: *Kunststoffe* **45**, 9 (1955). — [10] QUAKENBOS JR., H.M.: *Industr. Engng. Chem.* **46**, 1335 (1957). — [11] REED, M.C., H.F. KLEMM and E.F. SCHULZ: *Industr. Engng. Chem.* **46**, 1344 (1954). — [12] LIEBHAFSKY, H.A., A.L. MARSHALL and F.H. VERHOEK: *Industr. Engng. Chem.* **34**, 704 (1942). — [13] SMALL, P.A.: *J. Soc. Chem. Ind.* **66**, 17 (1947). — [14] KNAPPE, W.: *Z. angew. Phys.* **6**, 97 (1954). — [15] JOST, W.: *Diffusion in solids, liquids and gases*. New York 1952. — [16] CARSLAW, H.S., and J.C. JAEGER: *Conduction of heat in solids*, S. 93ff., S. 253ff. Oxford 1947. — [17] GRÖBER-ERK-GRIGULL: *Die Grundgesetze der Wärmeübertragung*, S. 44ff. Berlin: Springer 1955. — [18] DOETSCH, G.: *Tabellen zur Laplace-Transformation und Anleitung zum Gebrauch*. Berlin: Springer 1947. — [19] EUCKEN, A.: *Lehrbuch der chemischen Physik*, 3. Aufl., Bd. II/2, S. 1381. Leipzig 1949. — [20] SMALL, P.A., K.W. SMALL and P. COWLEY: *Trans. Faraday Soc.* **44**, 810 (1948). — [21] HARTLEY, G.S., and J. CRANK: *Trans. Faraday Soc.* **45**, 801 (1949).

Dipl.-Phys. K. HEINE, Prof. Dr. K. H. HELLWEGE  
und Dr. W. KNAPPE,  
Darmstadt, Institut für technische Physik der TH  
und Deutsches Kunststoff-Institut



## Magnetische Werkstoffe mit Perminvareffekt

### Teil III. Der Zusammenhang zwischen überstöchiometrischem Sauerstoffgehalt und Perminvareffekt bei kobalthaltigen Ferriten

Von A. v. Kienlin

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 17. Dezember 1957)

einer vorausgegangenen Arbeit [1] wurde über die berichtet, die ein geringer Zusatz von Kobalt beim, bei Ferriten auftretenden Perminvareffekt. Daneben ist für den Perminvareffekt aber auch der Sauerstoffgehalt des Ferrites von Bedeutung. Wird im folgenden zunächst am Sonderfall des Magnetits gezeigt werden.

Magnetit kann FeO nur in sehr geringen Mengen hingegen verhältnismäßig viel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [2], [3]. Aufschluß über die Menge an gelöstem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kann gewinnen, wenn man beobachtet, bei welcher Temperatur die Gitterumwandlung des Magnetits. Diese Gitterumwandlung, die durch einen Ordnungszustand der zwei- und dreiwertigen Eisen bedingt ist [2] und bei stöchiometrischem Magnetit bei  $-154^\circ\text{C}$  stattfindet [2], [4], wird mit zunehmendem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt zu tieferen Temperaturen verschoben, weil die im Gitter vorhandenen Fehlstellen das Einstellen der Ordnung stören [2].

Wenn man bei einem kobalthaltigen Magnetit aus der Temperaturlage der Gitterumwandlung auf die Fehlstellenkonzentration schließen will, so ist zu beachten, daß auch das gelöste Kobalt eine Verschiebung der Ordnung und damit eine Temperaturänderung des Umwandlungspunktes bedingt.

Um zu prüfen, ob eine Beziehung zwischen der Fehlstellenkonzentration im Ferrit und dem Perminvareffekt besteht, wurden 3 Proben (Ringkerne A, B und C) der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0.01}\text{Fe}_{2.99}\text{O}_{4+\delta}$  so gefertigt, daß bei den Proben auf Grund unterschiedlicher Sinterbedingungen eine unterschiedliche Abhängigkeit  $\delta$  vom stöchiometrischen Sauerstoffgehalt vorliegen war. Die Temperatur der Gitterumwandlung, die durch eine sprunghafte Änderung der Permeabilität gekennzeichnet wird, ist für die einzelnen Kerne der Abb. 1 zu entnehmen. Weil alle drei Kerne den gleichen Kobaltgehalt haben, kann aus der Lage der Sprungstellen zueinander geschlossen werden, daß die Kerne von A nach C in zunehmendem Maße Metallfehlstellen enthalten. Den gleichen Schluß kann man aus dem von A nach C ansteigenden Betrag der bei Raumtemperatur gemessenen spezifischen Widerstände  $\rho$  ziehen (Probe A:  $\rho = 0,0053 \Omega\text{cm}$ ; Probe B:  $\rho = 0,0125 \Omega\text{cm}$ ; C:  $\rho = 0,25 \Omega\text{cm}$ ), denn vorhandene Fehlstellen erniedrigen den spezifischen Widerstand des Magnetits [2]. Aus der chemischen Analyse der Proben konnte der Betrag der Abweichung vom stöchiometrischen Sauerstoffgehalt nicht entnommen werden, die Kerne, wie röntgenographisch nachgewiesen, bestehen neben der Ferritphase noch in geringen Mengen aus  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  als zweite Phase enthielten. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Ferritphase der Probe A nahezu stöchiometrischen Sauerstoffgehalt hat ( $\delta \approx 0$ ),

die Kerne von B und C in zunehmendem Maße Metallfehlstellen enthalten. Den gleichen Schluß kann man aus dem von A nach C ansteigenden Betrag der bei Raumtemperatur gemessenen spezifischen Widerstände  $\rho$  ziehen (Probe A:  $\rho = 0,0053 \Omega\text{cm}$ ; Probe B:  $\rho = 0,0125 \Omega\text{cm}$ ; C:  $\rho = 0,25 \Omega\text{cm}$ ), denn vorhandene Fehlstellen erniedrigen den spezifischen Widerstand des Magnetits [2]. Aus der chemischen Analyse der Proben konnte der Betrag der Abweichung vom stöchiometrischen Sauerstoffgehalt nicht entnommen werden, die Kerne, wie röntgenographisch nachgewiesen, bestehen neben der Ferritphase noch in geringen Mengen aus  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  als zweite Phase enthielten. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Ferritphase der Probe A nahezu stöchiometrischen Sauerstoffgehalt hat ( $\delta \approx 0$ ),

die Kerne von B und C in zunehmendem Maße Metallfehlstellen enthalten. Den gleichen Schluß kann man aus dem von A nach C ansteigenden Betrag der bei Raumtemperatur gemessenen spezifischen Widerstände  $\rho$  ziehen (Probe A:  $\rho = 0,0053 \Omega\text{cm}$ ; Probe B:  $\rho = 0,0125 \Omega\text{cm}$ ; C:  $\rho = 0,25 \Omega\text{cm}$ ), denn vorhandene Fehlstellen erniedrigen den spezifischen Widerstand des Magnetits [2]. Aus der chemischen Analyse der Proben konnte der Betrag der Abweichung vom stöchiometrischen Sauerstoffgehalt nicht entnommen werden, die Kerne, wie röntgenographisch nachgewiesen, bestehen neben der Ferritphase noch in geringen Mengen aus  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  als zweite Phase enthielten. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Ferritphase der Probe A nahezu stöchiometrischen Sauerstoffgehalt hat ( $\delta \approx 0$ ),

denn der spezifische Widerstand des Kernes A ( $\rho(20^\circ\text{C}) = 0,0053 \Omega\text{cm}$ ) entspricht etwa dem, der an einem stöchiometrischen Magnetiteinkristall ( $\rho(20^\circ\text{C}) = 0,0040 \Omega\text{cm}$  [4]) beobachtet wurde.

Die Hystereseschleife der drei von der Curie-Temperatur an langsam abgekühlten Proben wurde

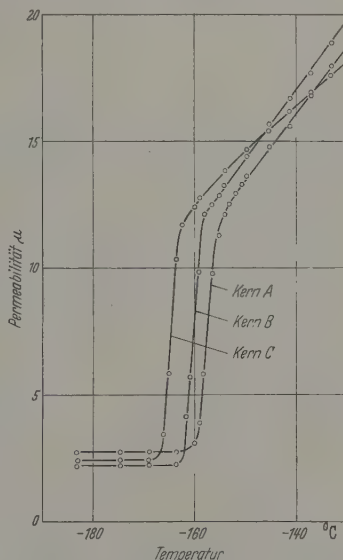


Abb. 1. Permeabilität-Temperatur-Kurve von drei unterschiedlich gesinterten Proben aus kobalthaltigem Magnetit. Aufheizgeschwindigkeit  $2^\circ\text{C}$  in 3 min

jeweils bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. An der Probe A ( $\mu(20^\circ\text{C}) = 110$ ) wurde kein Perminvareffekt beobachtet. Die Proben B und C hingegen hatten im Temperaturgebiet oberhalb des Permeabilitätsmaximums [1] eingeschnürte Hystereseschleifen (Probe B:  $\mu(20^\circ\text{C}) = 23$ ; Öffnungsfeldstärke  $[5]H_p(20^\circ\text{C}) = 3,2 \text{ Oe}$ ; Probe C:  $\mu(20^\circ\text{C}) = 11$ ;  $H_p(20^\circ\text{C}) = 7,5 \text{ Oe}$ ).

Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, daß im Spinnellgitter vorhandene, geordnete Metallfehlstellen den beobachteten Perminvareffekt bedingen<sup>2</sup>. Diese Schlußfolgerung erscheint aus verschiedenen Gründen gerechtfertigt: Zunächst ist von metallischen, magnetischen Materialien her bekannt, daß ein Ordnungszustand von Gitterfehlstellen zu einem Perminvareffekt führen kann [6]. Ferner besteht eine Neigung zu einem solchen Ordnungszustand auch beim  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [7], dessen Gitter als Spinnellgitter mit Metallfehlstellen aufgefaßt werden kann [8].

<sup>2</sup> Der geringe Kobaltgehalt fördert offenbar die Ausbildung des Ordnungszustandes [1].



Schließlich haben IIDA, SEKIZAWA und AIYAMA [9] eine Abhängigkeit des an Kobaltferroferriten zu beobachtenden Magnetfeldglühungseffektes [10], [11] von dem Druck der bei der Temperung vorgegebenen Sauerstoffatmosphäre festgestellt und den Magnetfeldglühungseffekt deshalb mit einer Ordnung von Gitterfehlstellen gedeutet<sup>1</sup>. Die zuletzt genannten Untersuchungen stützen obige Schlussfolgerung um so mehr, als — wie an anderer Stelle [1] ausgeführt wurde — wahrscheinlich ein Zusammenhang zwischen dem Perminvareffekt, der bei Magnetit mit geringem Kobaltzusatz beobachtet wird und dem an den Kobaltferroferriten gefundenen Magnetfeldglühungseffekt besteht.

Nachdem an dem Sonderfall des kobalthaltigen Magnetits die Bedeutung der Fehlstellen für den Perminvareffekt offenbar wurde, lag es nahe zu prüfen, ob ein gleicher Zusammenhang auch bei den übrigen kobalthaltigen Ferriten besteht, an denen eingeschnürte Hystereseschleifen gefunden wurden [12], [1].

Einen Hinweis, daß auch bei diesen Ferriten der Perminvareffekt möglicherweise an das Vorhandensein von Fehlstellen gebunden ist, gibt ein Befund von J. FREY<sup>2</sup>, der feststellte, daß in Perminvarferrit-Proben kein zweiwertiges Eisen nachzuweisen war, obwohl — bei stöchiometrischem Sauerstoffgehalt — in den Proben auf Grund der Zusammensetzung<sup>3</sup> größere Mengen an zweiwertigem Eisen hätten vorhanden sein müssen. Entsprechend dem Analysenergebnis war der elektrische Widerstand der Proben sehr hoch<sup>4</sup>.

Um zu sehen, ob der auftretende Perminvareffekt mit den also auch bei diesen Ferriten vorhandenen Metallfehlstellen zusammenhängt, wurden 2 Proben (E und N) der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{0,06}\text{Ni}_{0,76}\text{Fe}_{2,16}\text{O}_x$  analysiert, von denen — infolge unterschiedlicher Sinterbedingungen — die Probe E eine eingeschnürte, die Probe N eine normale Hystereseschleife zeigte. Wie auf Grund der Ergebnisse an kobalthaltigem Magnetit zu erwarten war, hatte die Probe N einen höheren Gehalt an zweiwertigem Eisen (0,14 Mol  $\text{Fe}^{++}$  in einem Mol des Mischferrits<sup>5</sup>) als die Probe E, in der kein zweiwertiges Eisen gefunden wurde. Im Einklang mit diesem Ergebnis betrug der spezifische Widerstand der Probe E  $2 \cdot 10^8 \Omega \text{cm}$  und derjenige der Probe N  $70 \Omega \text{cm}$ , so daß auch hier geschlossen werden kann, daß der Perminvareffekt an das Vorhandensein einer Mindestanzahl von Metallfehlstellen gebunden ist.

Dieses Ergebnis bringt auch die Deutung für einen weiteren Sachverhalt: Wie bereits mitgeteilt [1], wurde

ein Perminvareffekt nur dann bei kobalthaltigen Ferriten gefunden, wenn die Zusammensetzung „eisenreich“ war, d.h. wenn in den Ausgangsoxyden mehr als 50 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthalten war. Diese Bedingung muß erfüllt sein, weil die für einen Perminvareffekt notwendigen Metallfehlstellen sich nur dann im Gitter eines Ferrites ausbilden können, wenn das Ferrit Ionen enthält, die eine höhere Wertigkeitsstufe einzunehmen vermögen. In den „eisenreichen“ Ferriten sind bei stöchiometrischem Sauerstoffgehalt zweiwertige Eisenionen vorhanden. Wenn diese Ionen ihre Wertigkeit erhöhen können, ist eine Abweichung vom stöchiometrischen Sauerstoffgehalt, die zu Metallfehlstellen führt, möglich.

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß Mangan-Zink-Ferrite, an denen ein besonders geringer bezogener Hystereseeffekt beobachtet wurde, auch eine „eisenreiche“ Zusammensetzung hatten [13] und daß, nach eigenen Messungen, an einem eisenreichen Manganferrit ein Perminvarbereich [5] in der Permeabilität-Feldstärke-Kurven gefunden wurde<sup>6</sup>.

Der Zusatz von Kobalt, der bei den eisenreichen Ferriten zu einem besonders stabilen Perminvareffekt führt, scheint also nicht unbedingt notwendig für das Auftreten der Erscheinung zu sein. Es ist möglich, daß auch andere im Gitter eingebaute Ionen eine ähnliche Wirkung wie das Kobalt haben. Hieran kann sich auch — wie an metallischen Perminvar — beobachten [14] — eine Beeinflussung des Perminvareffektes durch Verunreinigungen ergeben.

### Zusammenfassung

An Ferritproben, die in geringen Mengen Kobalt enthielten, wurde festgestellt, daß ein Perminvareffekt nur dann auftritt, wenn der Sauerstoffgehalt des Ferrites überstöchiometrisch ist. Aus diesem Sachverhalt wird der Schluß gezogen, daß der beobachtete Perminvareffekt durch einen Ordnungszustand von Metallfehlstellen im Spinellgitter bedingt ist.

Das Ausbilden der Fehlstellen wird durch eine eisenreiche Zusammensetzung der Ferrite begünstigt.

Es wird vermutet, daß der Zusatz von Kobalt keine notwendige Voraussetzung für das Auftreten eines Perminvareffektes bei Ferriten mit Metallfehlstellen bildet.

Herrn Dr. J. FREY und Herrn Dipl.-Phys. METZDORF danke ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

**Literatur:** [1] KIENLIN, A. v.: Z. angew. Phys. **9**, (1957). — [2] VERWEY, E. J. W., and P. W. HAAYM, Physica, Haag **8**, 979 (1941). — [3] DARKEN, L. S., and R. GURRY: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1398 (1945); **68**, 798 (1946). — [4] CALHOUN, B. A.: Phys. Rev. **94**, 1577 (1954). — [5] KIENLIN, A. v.: Z. angew. Phys. **9**, 520 (1957). — [6] BOZOR R. M.: Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Boston 1956, S. 69, publ.: American Inst. Electr. Eng. 1957. — [7] BRAUN, P. B.: Nature, Lond. **170**, 1123 (1952). — [8] VERWEY, E. J. W.: Z. Kristallogr. A **91**, 317 (1935). — HÄGG, G.: Z. phys. Chem., Abt. B **29**, 88 (1935). — KORD E.: Z. Kristallogr. A **91**, 193 (1935). — HENRY, W., and M. BOEHM: Phys. Rev. **101**, 1253 (1956). — [9] IIDA, S., SEKIZAWA and Y. AIYAMA: J. Phys. Soc. Japan **10**, 907 (1955).

<sup>6</sup> Die Hystereseschleife der Probe war nicht eingeschnürt, was auf einen instabilen Perminvareffekt hinweist [5].

<sup>1</sup> Für die Richtigkeit dieser Deutung spricht auch, daß WEIN, VAN DER HEIDE und FAST [11] bei einer Serie von Kobaltferroferrit-Proben an derjenigen mit dem größten  $\text{Fe}^{++}$ -Überschuß (in bezug auf den errechneten stöchiometrischen  $\text{Fe}^{++}$ -Gehalt) auch die am stärksten eingeschnürte Hystereseschleife fanden und nur an der Probe, die als einzige  $\text{Fe}^{++}$  im Überschuß enthielt, eine Schleife ohne Einschnürung beobachteten.

<sup>2</sup> Nicht veröffentlichte Mitteilung.

<sup>3</sup> Der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Ausgangsoxyde der Proben betrug mehr als 50 Mol-% (s. auch [1]).

<sup>4</sup> Aus der Analyse ergibt sich, daß das Eisen nur in einer Wertigkeitsstufe vorliegt. Ein zur Leitfähigkeit beitragender Wertigkeitsaustausch verschiedenwertiger Eisenionen kann also nicht auftreten.

<sup>5</sup> Bei stöchiometrischem Sauerstoffgehalt würden 0,16 Mol  $\text{Fe}^{++}$  auf ein Mol Ferrit kommen (s. obige Formel).



ATO, Y., and T. TAKEI: J. Instr. Electr. Engrs. Japan (1933). — TAKEI, T., T. YASUDA and S. ISHIHARA: Techn. J. Japan 4, 75 (1940). — WEIL, L.: C. R. Acad. Paris 234, 1351 (1952). — GUILLAUD, C.: Rev. Mod. Phys. 25, 64 (1953). — BOZORTH, R. M., E. F. TILDEN and WILLIAMS: Phys. Rev. 99, 1788 (1955). — WILLIAMS, R. D., HEIDENREICH and E. A. NESBITT: J. Appl. Phys. (1956). — [11] WIJN, H. P. J., H. VAN DER HEIDE and J. A. M. VAN DER LINDEN: Proc. Inst. Electr. Engrs. B 104, Suppl. 7, 4121 (1957). — [12] KORNETZKI, M., J. BRACKMANN u. J. FREY: Z. Phys. 42, 482 (1955). — Siemens-Z. 29, 434 (1955). —

KOOL, C. F.: Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Boston 1956, S. 512, publ.: American Inst. Electr. Engrs. 1957. — GORTER, E. W. and C. J. ESVELDT: Proc. Inst. Electr. Engrs. B 104, Suppl. 7, 418 (1957). — ECKERT, O.: Proc. Inst. Electr. Engrs. B 104, Suppl. 7, 428 (1957). — [13] GUILLAUD, C.: Proc. Inst. Electr. Engrs. B 104, Suppl. 5, 165 (1957). — [14] KÖSTER, W., u. A. v. KIENLIN: Arch. Eisenhüttenw. 27, 787 (1956).

Dr. ALBRECHT v. KIENLIN,  
Wernerwerk für Bauelemente  
der Siemens & Halske AG., München 8

## Berechnung der Rechteck-Hystereseschleife von Ferriten

Von K. GANZHORN

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1957)

### 1. Einleitung

In jüngerer Zeit finden Ferritmaterialien mit an derart rechteckiger Hystereseschleife in steigendem Maße Verwendung, insbesondere auch als Speicherbauelemente in elektronischen Rechenanlagen. Bei der Konstruktion von Ferritkernspeichern ist für die Rechenmaschineningenieure wichtig, den Verlauf der Ummagnetisierungsvorgänge zu kennen und zu verstehen. Dies setzt eine Vorstellung des Zustandekommens der Rechteckhystereseschleife voraus.

Für Speichierzwecke werden die Ferritmaterialien in Form kleiner Ringkerne von wenigen Millimetern Durchmesser verwendet. In Abb. 1 ist ein solcher Ringkern symbolisch aufgeschnitten.

Ein Ferritmaterial besteht aus zusammengesetzten Kristalliten mit kubischer Gitterstruktur, ihre Oberflächen leichter Magnetisierbarkeit sind die Würfelkanten.

### Elementarvorgänge der Ummagnetisierung

Bei der Ummagnetisierungsvorgang magnetischer Materialien existieren zwei physikalisch verschiedene Mechanismen, von denen jede innerhalb eines gewissen Bereichs zutreffend ist, nämlich die Ummagnetisierung auf Grund der Bewegung von Blochwänden oder auf Grund von Drehprozessen der Magnetisierung ganzer Elementarbereiche. Eine zusammenfassende Darstellung des Vorgangs von Blochwandverschiebungen wurde z. B. von M. KERSTEN [1] gegeben, wobei jedoch bereits darauf hingewiesen wurde, daß sich diese Vorgänge auf den Fall hinreichend langsamer Feldänderungen beschränken. Außerdem wird darauf hingewiesen, daß sich bei genügend geringem Pulvermaterial aus energetischen Gründen Blochwände ausbilden können und die Ummagnetisierung dann nur noch aus reinen Drehprozessen besteht. Daß in Ferriten bei langsamer Feldänderung tatsächlich Blochwandverschiebungen stattfinden, wurde bereits von I. K. GALT [2] an Einkristallen aus Nickel-Eisen-Ferrit gezeigt. Neben experimentellen Daten wurde dort auch eine Theorie der Ummagnetisierungsverluste angegeben. M. MENYUK, J. B. COHEN [3] haben eine Theorie entwickelt, die sich an einem Ferrit beim Ummagnetisieren

auftretenden Flußänderungsverlauf auf der Basis von Blochwandverschiebungen richtig wiedergibt. Dabei wird eine steigende Flußänderung durch ein Wachsen der Blochwände, die darauf folgende Abnahme der Flußänderung durch Zusammenstöße und gegenseitige Behinderung von Blochwänden beschrieben.

Für die Existenz von Drehprozessen bei der Ummagnetisierung von Ferriten gibt es ebenfalls eine Reihe experimenteller Hinweise und theoretischer Begründungen. So hat W. C. ELMORE [4] bereits 1938 an kolloidalen ferromagnetischen Teilchen ein Verhalten festgestellt, das auf eine Eindomänenstruktur schließen läßt. In einer zusammenfassenden Darstellung geht CH. GUILLAUD [5] von der Annahme aus, daß in einem Ferrit genügend feiner kristalliner Struktur keine Wandverschiebungen stattfinden können. Dies wird am Verlauf der Koerzitivkraft mit der Sinterdichte von Eisen-Kobalt-Ferriten gezeigt. Die Koerzitivkraft nimmt mit abnehmender Dichte zu, unterhalb einer Dichte von 2,9 bleibt sie jedoch konstant. Daraus wird geschlossen, daß unterhalb dieser Dichte keine Blochwände mehr ausgebildet werden und die Ummagnetisierung durch reine Drehprozesse geschieht.

Messungen von A. H. MORRISH und S. P. YU [6] an einzelnen mikroskopischen Ferritteilchen weisen ebenfalls darauf hin, daß unterhalb einer kritischen Korngröße keine Blochwände mehr existieren. Ein theoretischer Wert für diese kritische Korngröße wurde dabei experimentell bestätigt. In einer vorausgegangenen Arbeit [7] hatten dieselben Verfasser bereits eine Abhängigkeit der Koerzitivkraft vom Sinterdruck, d. h. von der Dichte eines ferromagnetischen Pulvermaterials festgestellt, die ebenfalls auf Eindomänenteilchen mit einer zusätzlichen Gestaltsanisotropie schließen läßt.

Untersuchungen an dünnen Filmen ferromagnetischer Materialien von R. L. CONGER [8] scheinen ebenfalls anzudeuten, daß es sich bei der Ummagnetisierung um Drehprozesse handelt, wie insbesondere aus dem zeitlichen Verlauf der Ummagnetisierung geschlossen wird. D. O. SMITH [9] fand an dünnen Permalloy-Filmen aus Messungen der Anfangspermeabilität bis 2000 MHz, daß die Ummagnetisierung um 1 bis 2 Größenordnungen schneller als 20  $\mu\text{sec}$  erfolgt. Dies ist nur mit Rotationsprozessen zu erklären,



da Blochwände, wie sie von C. A. FOWLER jr. und E. M. FRYER [10] in dünnen Filmen beobachtet wurden, sich erst ausbildeten, wenn die Anstiegszeit des Feldimpulses genügend lange gemacht wurde.

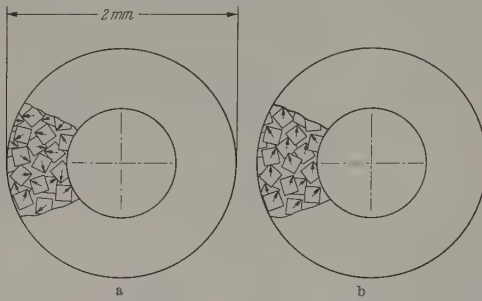


Abb. 1a u. b. Symbolische Darstellung der Orientierungsverteilung der Elementardipole. a) Entmagnetisierter Zustand, b) Zustand im oberen Remanenzpunkt

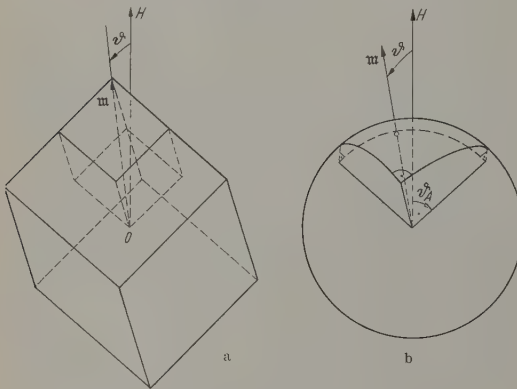


Abb. 2a u. b. Winkelverteilung der Elementardipole im oberen Remanenzpunkt

Auch in neuerer Zeit sind an Ferriten verschiedener Korngröße z.B. von E. M. GYORGY [11] Messungen gemacht worden, welche zugunsten von Rotations-

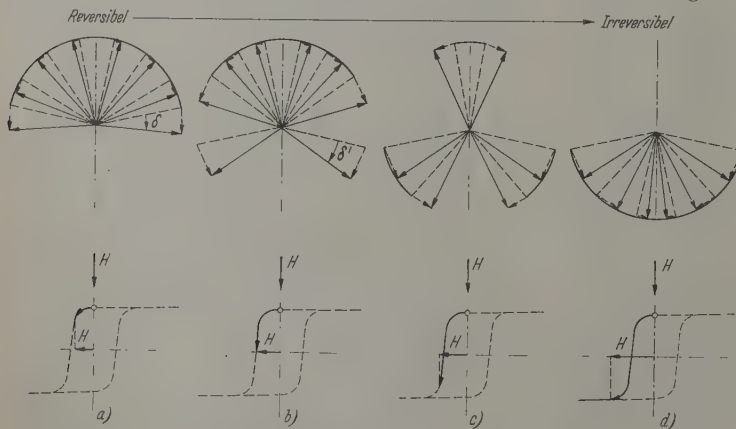


Abb. 3a-d. Reversible und irreversible Drehprozesse bei fortschreitender Ummagnetisierung

prozessen sprechen: Wenn die Ummagnetisierung durch Blochwandverschiebungen erfolgen würde, so müßte der Umschaltkoeffizient  $S_w$  stark von der Korngröße und außerdem von der Kristallstruktur abhängen. Er variiert jedoch nur um einen Faktor 3,

wenn sich die Korngröße von 2 bis  $1500 \mu$  ändert, wenn außerdem die Kristallstruktur sich ändert, wenn sogar ein Übergang von ferri- in ferromagnetische Struktur stattfindet. Außerdem lassen Messungen über Umschaltgeschwindigkeiten nach derbrochener Ummagnetisierung nicht mit dem Wandverschiebungsmodell erklären, da sie von der Geschwindigkeit des ersten Teils des Ummagnetisierungs Vorgangs abhängen.

### 3. Berechnung der Hystereseschleife<sup>1</sup> [15]

Ohne die physikalischen Gesichtspunkte weiter diskutieren, soll nun im folgenden eine theoretische Berechnung der Hystereseschleife mit Hilfe elektronischer Rechenanlage gezeigt werden. Die Theorie liegt die Vorstellung reiner Rotationsprozesse zugrunde, wie sie in einem feinkörnigen Ferrit im Grund der oben angeführten Argumente durchgehen mag. Die magnetische Vorzugsrichtung kubischen Ferriten ist in den meisten Fällen die [111]-Richtung der Raumdiagonalen [12]. Im entmagnetisierten Zustand sind die magnetischen Momente über alle [111]-Richtungen der Kristall statistisch gleichmäßig verteilt (Abb. 1a). Beim Anlegen eines starken Feldes im Uhrzeigersinn tritt Sättigung ein, die magnetischen Momente stehen parallel zur Feldrichtung. Nach Abschalten des Feldes klappen sie in diejenige kristallographische Raumdiagonalenrichtung zurück, die der früheren Feldrichtung am nächsten liegt (Abb. 1b). Das verbleibende Moment entspricht der remanenten Magnetisierung. Um die räumliche Verteilung der magnetischen Momente  $m$  um die Richtung der zuvor angelegten Feldstärke herum zu ermitteln (Abb. 2), wird die Magnetisierung in einer Raumdiagonalen eines Kristallits festgehalten und untersucht, in welchem Bereich der Vektor  $\xi$  variieren kann, ohne daß spontane Magnetisierung  $m$  in eine andere Vorzugsrichtung umklappt [5]. Die Verteilungsdichte der Kristallit-Orientierungen ist dann proportional zum Raum-

winkel-Element dieses Bereichs. Die Winkelverteilung aller nächsten [111]-Richtungen erstreckt sich über ein rechtwinkliges sphärisches Dreieck, durch dessen Zentrum die Richtung des früheren Feldes gelegt ist (Abb. 2b). Die Belegungsdichte der Magnetisierungsvektoren ist proportional der Größe des Raumwinkels. (Der Proportionalitätsfaktor ist erst am Ende der Rechnung so zugefügt worden, daß  $I_s = 1$  wird.) Integriert man über alle Komponenten der Magnetisierungsvektoren in der Feldrichtung, so erhält man die resultierende remanente Magnetisierung  $I_r$  [5], [13], während eine Integration über alle Absolutwerte der Magnetisierungsvektoren aus demselben Gebiet die Sättigungsmagnetisierung  $I_s$  ergibt.

<sup>1</sup> Vorgetragen auf der Physikertagung in Tübingen, April 1957.



etisierung  $I_s$  ergibt. Für kubische Strukturen mit Raumdiagonalen als Richtung leichter Magnetisierbarkeit ergibt sich dabei ein Verhältnis  $I_r/I_s = 0,7$  [13]. Zur Integration über den Bereich des rechtwinkligen sphärischen Dreiecks mit der Integrationsvariablen  $\vartheta$  muß das Dreieck unterteilt werden in eine unbeschriebene Kugelkalotte (Bereich 1) und in die übrigen 3 Ecken des sphärischen Dreiecks (Bereich 2).

Der Durchführung der Theorie liegt folgende Vorstellung zugrunde (Abb. 3):

Im feldfreien Zustande des oberen Remanenzpunktes befinden sich die magnetischen Momente in der Gleichgewichtslage leichter Magnetisierbarkeit [111]-Richtungen, gestrichelte Linien). Bei Anlegen eines schwachen entgegengesetzten Feldes werden die Momente reversibel um den Winkel  $\delta$  aus ihrer Gleichgewichtslageher ausgedreht (Abb. 3a). Bei stärker werdendem Feld umklappen zunächst die Bereiche mit dem größten Winkelabstand (weil auf sie das größte Drehmoment wirkt) irreversibel in die entgegengesetzte Gleichgewichtslage (Abb. 3b), aus der sie zusätzlich um den Winkel  $\delta'$  reversibel in Feldrichtung umgelenkt werden. Die Magnetisierung durchläuft dabei den linken fallenden Ast der Hystereseschleife. Mit zunehmendem Feld klappen immer mehr Winkelbereiche um (Abb. 3c), bis schließlich bei einem bestimmten Feld alle irreversiblen Umklappvorgänge beendet sind und nur noch reversible Änderungen der Magnetisierung stattfinden (Abb. 3d).

Um die Schwelle für das Umklappen darzustellen, wird als Arbeitshypothese eine potentielle Energie des Dipols  $m$  als Funktion der Winkeldrehung  $\delta$  angenommen, welche bei  $\delta = 0$  und  $\delta = 180^\circ$  je ein Minimum hat (Abb. 4):

$$E_k = \frac{1}{2} E_{k_0} (1 - \cos 2\delta).$$

In einer ersten Näherung wird von stabilen Zwischenlagen der Magnetisierung im Kristallit abgesehen. Sie könnten später die Rechnung verfeinern. Die magnetische Energie des Dipols im Feld ist:

$$E_m = -mH \cos(\vartheta + \delta).$$

Ist die Orientierung der Würfecke zum Feld,  $\delta$  ist die Verdrehung von  $n$ : innerhalb des Würfels (Abb. 4a). Daraus ergeben sich durch Differentiation die Drehmomente  $M$  des Feldes und  $N$  des Gitters, welche bei Gleichsetzung die Auslenkung  $\delta$  bestimmen.

Drehmoment des Feldes:

$$M = mH \sin(\vartheta + \delta).$$

Rückstellmoment des Gitters:

$$N = \frac{\partial E_k}{\partial \delta} = E_{k_0} \sin 2\delta.$$

Durch Gleichsetzen erhält man die Gleichgewichtslage der Auslenkung  $\delta$ :

$$mH \sin(\vartheta + \delta) = E_{k_0} \sin 2\delta,$$

oder mit der normierten Feldstärke

$$h = \frac{H \cdot m}{E_{k_0}}$$

für die nicht umgeklappten Bereiche:

$$\sin 2\delta = h \cdot \sin(\vartheta + \delta);$$

für die umgeklappten Bereiche:

$$\sin 2\delta' = h \cdot \sin(\vartheta - \delta').$$

Die Grenze zwischen reversibler und irreversibler Drehung findet man durch nochmaliges Differenzieren der Drehmomente und Gleichsetzen:

$$\frac{\partial M}{\partial \delta} = \frac{\partial N}{\partial \delta}.$$

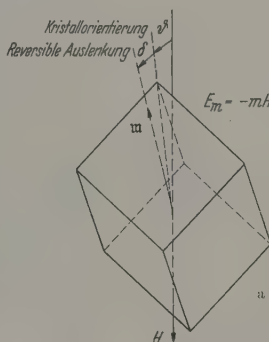
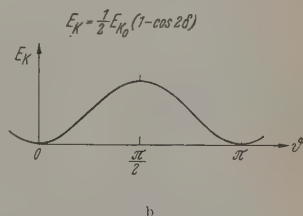


Abb. 4a u. b. Orientierung und Energie der Elementardipole im Kristallgitter



Daraus läßt sich zu jeder Orientierung  $\vartheta$  eines Kristallits eine Schwellenfeldstärke  $h_s$  als Funktion von  $\vartheta$  bestimmen, bei der die Magnetisierung des Kristallits umklappt:

$$h_s = 2 \cdot \sqrt{\frac{1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta}{(1 + \sqrt{\operatorname{tg}^2 \vartheta})^3}}.$$

(Die Vorstellung einer Schwellenfeldstärke, gegeben durch den Wendepunkt der Energiekurve, findet sich auch bei A. v. KIENLIN [14] zur Erklärung des Perminvareffekts.)

Damit hat man zu jeder Feldstärke eine definierte Verteilung nicht umgeklappter und umgeklappter Bereiche. Ihr Beitrag zur Magnetisierung ist gegeben durch die Komponente des magnetischen Moments in Feldrichtung (Abb. 5).

Bei reversibler Auslenkung (Abb. 5a) beträgt die Magnetisierungsänderung

$$m [\cos(\vartheta + \delta) - \cos \vartheta],$$

bei irreversiblen Umklappen (Abb. 5b)

$$m [-\cos(\vartheta - \delta') - \cos \vartheta].$$

Integriert man nun über alle Bereiche, so erhält man für jede Feldstärke die zugehörige Magnetisierung aus einer Summe von bis zu 6 Integralen vom Typ

$$J = \int_{\vartheta_M}^{\vartheta_s} [\pm \cos(\vartheta \pm \delta) - \cos \vartheta] \times \\ \times \left[ 1 - \frac{3}{\pi} \arctg \sqrt{2 \operatorname{tg}^2 \vartheta - 1} \right] \sin \vartheta d\vartheta.$$



Die erste Klammer rührt von der reversiblen bzw. irreversiblen Magnetisierungsänderung her, die zweite ist ein Maß für das Flächenelement der Winkelverteilung, d.h. für die statistische Häufigkeit der Orientierung  $\vartheta$ . (Für die Integration über Bereich 1 fällt die zweite Klammer weg.)

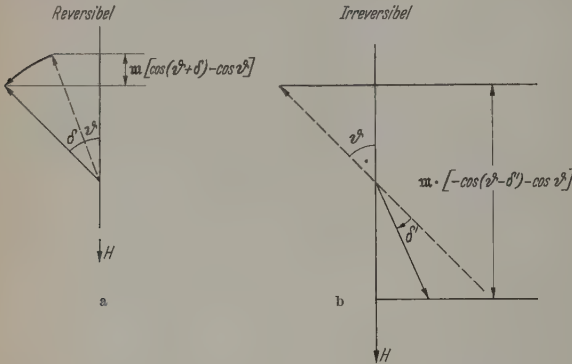


Abb. 5a u. b. Beiträge zur Magnetisierungsänderung. a reversibel; b irreversibel

Der Winkel  $\delta$  bzw.  $\delta'$  ist für jeden Wert der Integrationsvariablen  $\vartheta$  aus einer der beiden transzendenten Gleichungen

$$\sin 2\delta = h \cdot \sin(\vartheta + \delta)$$

bzw.

$$\sin 2\delta' = h \cdot \sin(\vartheta - \delta')$$

mit Hilfe eines iterativen Näherungsverfahrens zu ermitteln. Ebenso berechnet man die obere Grenze  $\vartheta_s$

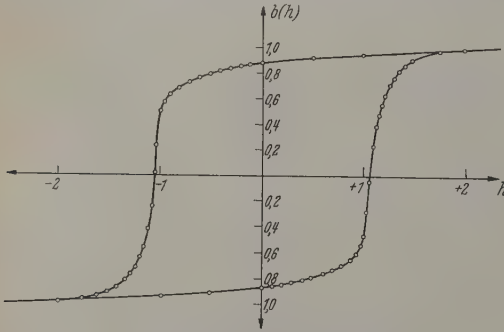


Abb. 6. Berechnete Hystereseschleife

einzelner der vorkommenden Integrale aus der ebenfalls transzendenten Funktion

$$\left[1 - \left(\frac{h}{2}\right)^2\right] (\operatorname{tg}^2 \vartheta_s) - 3 \left(\frac{h}{2}\right)^2 \cdot (\operatorname{tg} \vartheta_s)^2 - 3 \left(\frac{h}{2}\right)^2 \cdot (\operatorname{tg} \vartheta_s)^3 + 1 - \left(\frac{h}{2}\right)^2 = 0.$$

#### 4. Maschinelle Berechnung und Resultat

Die maschinelle Berechnung dieser Integrale wurde auf einem IBM-Magnettrommelrechner Type 650 durchgeführt.

Als numerisches Verfahren wurde die Simpson-Formel gewählt. Es wurden etwa 60 Punkte der Hystereseschleife berechnet. Je Punkt hatte die Ma-

schine etwa 20000 Rechenoperationen von Typ  $A \cdot B = C$  im gleitenden Komma, d.h. in halblogarithmischer Darstellung auszuführen, wozu sie durchschnittlich etwa 16 min benötigte. Für die 60 Punkte der Hystereseschleife heißt das 1,2 Millionen Operationen in halblogarithmischer Darstellung in etwa 16 Std.

In Abb. 6 ist die berechnete Hystereseschleife gezeigt. Trotzdem die Theorie die experimentell gemessenen Hystereseschleifen recht ordentlich wiederzugeben scheint, sind bei genauerem Betrachten die Mängel der Theorie leicht zu entdecken. So reicht z.B. der reversible Bereich bis weit in den Knick der Schleife herein (bis  $h = 1$ ), was experimentell nicht zutrifft. Die einfache Cosinus-Annahme über den Verlauf der Gitterenergie müßte zur Verbesserung der theoretischen Hystereseschleife dahingehend modifiziert werden, daß die Potentialmulde des Energieverlaufs als Kurve höherer Ordnung mit insbesondere steileren Flanken angenommen wird. Die sich ergebende Koerzitivkraft  $h_c = 1,1$  stimmt mit dem bereits von GUILLAUD auf ähnlichem Weg errechneten Wert überein, während die Form der Hystereseschleife durch die genauere

Erfassung des Integrationsbereichs, die nur mit maschinellen Hilfsmitteln möglich ist, verbessert werden konnte.

Fräulein Dr. G. BEYER vom IBM-Rechenzentrum in Sindelfingen bin ich für ihre Mitarbeit bei der Prüfung des Programms und bei der maschinellen Durchführung der Rechnung zu besonderem Dank verpflichtet.

#### Zusammenfassung

Die verschiedenen existierenden Theorien über die Magnetisierungsvorgänge in Ferriten mit rechteckiger Hystereseschleife werden zunächst an Hand zitierter experimenteller Ergebnisse gegenübergestellt.

Anschließend werden die Ummagnetisierungsvorgänge auf der Basis reiner Drehprozesse beschrieben und die Theorie für statistisch verteilte Kristallorientierungen aufgestellt. Die praktische Durchführung dieser Theorie mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage (Type IBM 650) führt auf eine Rechteck-Hystereseschleife, welche mit den experimentellen Resultaten verglichen wird.

**Literatur:** [1] KERSTEN, M.: Z. angew. Phys. 7, 397 (1955). — [2] GALT, J. K.: Bell Syst. Techn. J. 33, 1023 (1954). — [3] MENYUK, N., and J. B. GOODENOUGH: J. Appl. Phys. 26, 8 (1955). — [4] ELMORE, W. C.: Phys. Rev. 54, 1092 (1938). — [5] GUILLAUD, CH.: Rev. Mod. Phys. 15, 64 (1953). — [6] MORRISH, A. H., and S. P. YU: Phys. Rev. 102, 670 (1956). — [7] MORRISH, A. H., and S. P. YU: J. Appl. Phys. 26, 1049 (1955). — [8] CONGER, R. L.: Phys. Rev. 98, 1752 (1955). — [9] SMITH, D. O.: Phys. Rev. 104, 1280 (1956). — [10] FOWLER jr., C. A., and E. M. FRYER: Phys. Rev. 100, 746 (1955). — [11] GYORGY, E. M.: J. Appl. Phys. 28, 1011 (1957). — [12] WIJN, H. P. J., E. W. GORTER, C. J. ESVELDT and P. GELDERMANS: Philips Techn. Rev. 16, 49 (1954). — [13] GANS, P.: Ann. Physik 15, 28 (1932). — [14] KIENLIN, A. v.: Z. angew. Phys. 9, 520 (1957). — [15] GANZHORN, K.: Phys. Verh. 8, 39 (1957).

Dr. K. GANZHORN,  
Forschungslaboratorium der IBM  
Deutschland, Sindelfingen



# Absorption elektromagnetischer Wellen mit Hilfe verlustbehafteter Resonanzschlitze

Von FRIEDRICH WIEKHORST

Mit 15 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. Dezember 1957)

## Einleitung

Bei dem Problem, einen wirksamen Absorber für elektromagnetische Wellen herzustellen, liegt die Schwierigkeit weniger darin, einen Stoff zu finden, der eine sich in ihm ausbreitende Welle eine gewisse Dämpfung erfährt, vielmehr liegt sie in der Tatsache, daß die zu absorbierende Welle im allgemeinen nicht vollständig — d.h. ohne Reflexion — in das absorbierende Material eindringt. Wir nehmen nun an, auf eine unendlich ausgedehnte Fläche der elektromagnetischen Eingangsimpedanz  $Z$  senkrecht eine sich in einem Medium mit dem charakteristischen Widerstand  $Z'$  ausbreitende Ebene zu legen. Im allgemeinen wird an dieser Ebene die Welle teilweise reflektiert. Der Reflexionsfaktor  $r$  ist durch den Ausdruck  $r = \frac{Z - Z'}{Z + Z'}$  gegeben. Man sieht, daß im Falle  $Z = Z'$  keinerlei Reflexion mehr auftritt. Handelt es sich bei dem Medium, durch das die einfallende Welle gelaufen ist, um den freien Raum, so bedeutet dies, daß keine Reflexion auftritt, die Eingangsimpedanz der in Frage kommenden Ebene  $377 \Omega$  beträgt, da dies der Wellenwiderstand des freien Raumes ist. Eine Anordnung, bei der dies der Fall ist, stellt der sog.  $\lambda/4$ -Absorber dar. Er besteht bekanntlich aus einer Widerstandsfolie mit einem gewählten Flächenwiderstand, die parallel zur leitenden Ebene im Abstände  $\lambda/4$  angeordnet ist. Da nun die Eingangsimpedanz einer Ebene im Abstände  $\lambda/4$  zu einer unendlich gut leitenden Ebene unendlich groß ist und parallel zu dem unendlich großen Widerstand der Flächenwiderstand der Folie liegt, so ergibt sich, daß die gesamte Eingangsimpedanz dieser Anordnung gleich dem Flächenwiderstand der Folie ist, den man nun wählen kann, z.B.  $377 \Omega$ . Der Nachteil eines solchen Absorbers liegt darin, daß er nur dann keine Reflexion aufweist, wenn der Abstand zwischen leitender Ebene und Widerstandsfolie genau  $\lambda/4$  beträgt. Die Absorptionsvermögen hängt stark von der bei den Wellenlänge ab. Es sei nun  $\lambda_0$  die Wellenlänge, bei der der Abstand zwischen leitender Ebene und Widerstandsfolie gerade ein Viertel der Wellenlänge ausmacht. Dann ergibt sich in der Umgebung von  $\lambda_0$  für die Eingangsimpedanz als Ersatzschaltbild ein Parallelresonanzkreis parallel zu einem Widerstand  $377 \Omega$ .

Man sieht auch hier wieder, daß es nur eine Frequenz bzw. Wellenlänge gibt, für die die Eingangsimpedanz des Absorbers gleich  $377 \Omega$  ist. Für alle anderen ist sie komplex. Bei zu hohen Frequenzen verhält sich noch ein kapazitiver, bei zu tiefen ein induktiver Anteil. Will man also eine frequenzunabhängige Eingangsimpedanz erreichen, so muß man versuchen, diese Blindanteile durch zusätzliche Schaltungen zu kompensieren. Man kann dies dadurch erreichen, daß man zu dem oben erwähnten Parallelresonanzkreis einen geeignet dimensionierten Serienresonanzkreis parallel schaltet. Aus der Nachrichten-

technik ist nämlich bekannt, daß eine Zusammenschaltung von einem Parallelkreis und einem Serienkreis in der Weise, wie es Abb. 1 zeigt, eine frequenzunabhängige Eingangsimpedanz ergeben kann, wenn die Bedingungen

$$L' = C R^2$$

$$C' = L/R^2$$

$$R' = R$$

erfüllt sind [1].

Ein Absorber, der sich diese Tatsache zunutze macht und durch ein Ersatzschaltbild nach Abb. 1 beschrieben werden kann, läßt sich sowohl als akustischer Absorber [2] als auch als Absorber für elektromagnetische Wellen realisieren [3]. Ein solcher Absorber für elektromagnetische Wellen entsteht dadurch, daß man bei dem oben erwähnten  $\lambda/4$ -Absorber die  $377 \Omega$ -Folie durch ein ebenes Gitter von verlustbehafteten  $\lambda/2$ -Dipolen ersetzt. In dem zugehörigen Ersatzschaltbild erscheint dann an Stelle des  $377 \Omega$ -Widerstandes ein bedämpfter Serienresonanzkreis (Abb. 2). Man erkennt, daß das in Abb. 2 gezeigte Ersatzschaltbild nicht vollständig mit dem in Abb. 1 gezeigten übereinstimmt. Der Widerstand  $R'$  fehlt in

Abb. 2. Dies wirkt sich aber in der Nähe der Resonanzfrequenz nicht aus, da dort der Widerstand des Parallelkreises groß gegen  $R'$  ist. Ganz abgesehen hiervon muß man aber daran denken, daß das Ersatzschaltbild der Abb. 2 selbst nur in der Nähe der Resonanzfrequenz streng gilt. Daraus erklärt sich, daß der Absorber in Wirklichkeit keine frequenzunabhängige Absorptionscharakteristik aufweist. Es hat sich aber herausgestellt, daß er wesentlich breiterbandiger als ein Absorber mit  $377 \Omega$ -Folie ist. Nachdem es sich offenbar bewährt hat, elektrische Resonanzdipole bei der Herstellung von Absorbern zu verwenden, soll im folgenden untersucht werden, wie weit sich hierzu auch Resonanzschlitze in leitenden Folien heranziehen lassen [4], [5].

## Entwicklung sehr dünner Absorber mit Hilfe tiefabgestimmter bedämpfter Resonanzschlitze

Als Vorbereitung zu den Messungen an großflächigen Absorbern im freien Felde einer ebenen elektromagnetischen Welle wurden Experimente an

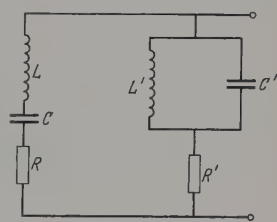


Abb. 1. Kombination eines Serienresonanzkreises mit einem Parallelresonanzkreis als frequenzunabhängiges Zweipol

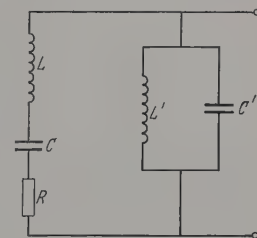


Abb. 2. Ersatzschaltbild eines  $\lambda/4$ -Absorbers mit Dipolgitter



einzelnen Absorberelementen im Hohlleiter angestellt. Die zu diesem Zwecke aufgebaute Apparatur besteht aus einem Reflexklystron 2K25, an das als Hohlleiterelemente der Reihe nach ein Abschwächer, eine Meßleitung und ein Choke-Kurzschluß-Schieber angeschlossen sind. Das zu untersuchende Absorberelement befand sich zwischen Kurzschluß und Meßleitung im Abstande  $\lambda/4$  vor dem Kurzschluß. Mit Hilfe der Meßleitung wurde durch Ausmessung der sich bildenden stehenden Wellen die Eingangsimpedanz des Absorberelementes in bekannter Weise bestimmt. Zunächst wurde die Eingangsimpedanz einer Schlitzblende gemessen, die aus einem mit einem

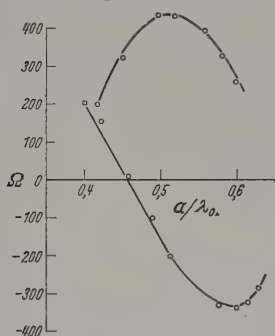


Abb. 3. Eingangsimpedanz einer geschlitzten  $15\ \Omega$ -Widerstandsfolie

Schlitz versehenen Stück Widerstandsfolie mit einem Flächenwiderstand von  $15\ \Omega$  bestand. Die Schlitzbreite  $b$  betrug  $1,8\text{ mm}$ , die Schlitzlänge  $a$  wurde variiert. Gemessen wurde bei einer Freifeldwellenlänge von etwa  $\lambda_0 = 3\text{ cm}$  unter Benutzung der  $H_{10}$ -Welle im Rechteckhohlleiter. Es wurde erwartet, daß sich in der Umgebung von  $a/\lambda_0 = 0,5$  irgendwie ein Resonanzeffekt bemerkbar macht, etwa in der Art, daß der Realteil der Eingangsimpedanz ein Maximum durchläuft, oder daß der Imaginärteil verschwindet. Dies

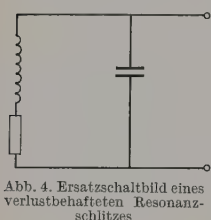


Abb. 4. Ersatzschaltbild eines verlustbehafteten Resonanzschlitzes

wurde auch tatsächlich festgestellt (Abb. 3). Der Realteil der Eingangsimpedanz erreichte bei  $a/\lambda_0 = 0,5$  ein Maximum von  $470\ \Omega$ . Der Imaginärteil lag hier bei  $-170\ \Omega$ . Er wurde Null bei  $a/\lambda_0 = 0,43$ . Auf

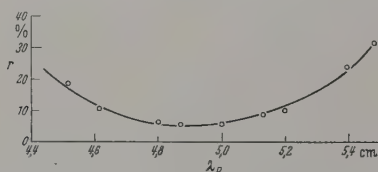


Abb. 5. Reflexionsfaktor eines einzelnen Absorberelementes — bestehend aus einem Stückchen Schlitzfolie vor einem Kurzschlußschieber im Rechteckhohlleiter — in Abhängigkeit von der Hohlleiterwellenlänge  $\lambda_R$

fällig ist, daß diese Nullstelle nicht wie bei metallischen Resonanzblenden bei  $a/\lambda_0 = 0,5$  liegt, sondern sich zu kleineren  $a/\lambda_0$ -Werten hin verschoben hat. Ein solches Verhalten läßt sich recht gut durch ein Ersatzschaltbild nach Abb. 4 beschreiben. Man sieht hieraus, daß bei vorgegebener Frequenz die Eingangsimpedanz einen immer größeren kapazitiven Anteil erhält, wenn man die Verlustwiderstände erhöht. Wenn auch das angegebene Ersatzschaltbild nur in der Nähe der Resonanzfrequenz gültig ist, so läßt sich doch aus dem Vorhergehenden sagen, daß es nicht schwierig ist, Widerstandsfolien herzustellen, deren Flächenimpedanz eine merkliche und in weiten Grenzen vorgebbare Blindkomponente besitzt. Ins-

besondere ist es auf diese Weise möglich, Widerstandsfolien mit einem kapazitiven Blindwiderstand zu versehen. Versucht man mit einer solchen Folie einen Absorber in der Art des bekannten  $\lambda/4$ -Absorbers herzustellen, so muß dieser kapazitive Anteil kompensiert werden. Das geschieht am einfachsten dadurch, daß man die Folie nicht im Abstande  $\lambda/4$  vor einer Metallplatte anbringt, sondern diesen Abstand entsprechend kleiner wählt. Der Reflexionsfaktor eines solchen Absorbers wird in Abb. 5 gezeigt. Dieser Absorber bestand aus einem Stück Widerstandsfolie mit dem Flächenwiderstand von  $15\ \Omega$ , das den ganzen Querschnitt eines Rechteckhohlleiters ausfüllte. In der Mitte dieses Folienstückchens befand sich ein parallel zu Längsseite des Hohlleiterquerschnittes verlaufender  $18\text{ mm}$  langer und  $1,8\text{ mm}$  breiter Schlitz. Hinter dieser Folie war im Abstande von  $7\text{ mm}$  ein metallischer Kurzschluß angebracht. Wie man sieht, arbeitet dieser Absorber, der merklich dünner als  $\lambda/4$  ist, zumindest in einem kleinen Frequenzbereich zufriedenstellend. Ein solcher Absorber läßt sich auch für ebene elektromagnetische Wellen herstellen, die sich im freien Raume ausbreiten. Zu diesem Zwecke wurde ein quadratisches Stück Widerstandsfolie mit einer Kantenlänge von  $150\text{ mm}$  mit tiefabgestimmten Resonanzschlitzen (Schlitzlänge  $18\text{ mm}$ , Schlitzbreite  $1,8\text{ mm}$ ) versehen und einem geeigneten Abstande vor einer gleich groß

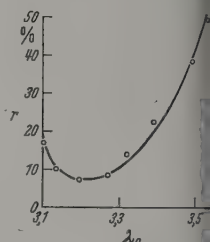


Abb. 6. Reflexionsfaktor eines Absorbers — bestehend aus einer Schlitzfolie vor einer Metallplatte — gemessen im freien Felde einer ebenen elektromagnetischen Welle

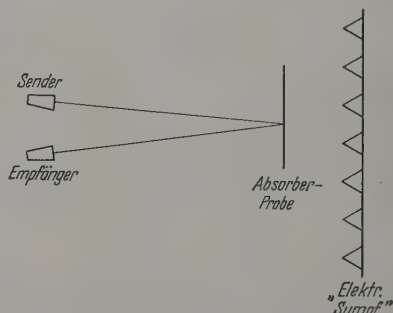


Abb. 7. Experimentelle Anordnung zur Messung von Reflexionsfaktor

Metallplatte angebracht. Zwischen Metallplatte und Schlitzfolie befand sich als Dielektrikum eine Schicht Schaumtrotlit, das lediglich die Aufgabe hatte, die mechanisch einwandfreien Sitz der Folie zu garantieren. Elektrisch ist es praktisch nicht wirksam und kann daher vernachlässigt werden. Die Besetzungsdichte der Schlitze betrug  $6 \times 19$  Schlitze pro Absorberplatte. Sie waren so orientiert, daß der elektrische Vektor der einfallenden ebenen Welle senkrecht auf ihnen stand. Die Abb. 6 zeigt den Reflexionsfaktor eines solchen Absorbers in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Gemessen wurde mit der in Abb. 5 skizzierten Anordnung. Auffällig bei diesem Absorberbeispiel ist die geringe Dicke des Absorbers.

man sieht, ist sie kleiner als  $\lambda/8$  bezogen auf das Expositionsminimum.

Es erhebt sich nun die Frage, ob es nicht möglich ist, den kapazitiven Leitwert der Schlitzfolie noch weiter zu erhöhen und somit zu sehr dünnen Absorbern zu gelangen. Falls dies gelingt, so muß jedoch gerechnet werden, daß die Bandbreite mit abnehmender Absorberdicke  $d$  ebenfalls abnimmt und verschwindendem  $d$  monoton gegen Null geht. Es läßt sich sehr leicht einsehen: wir betrachten eine Ebene in einem gegen die Wellenlänge kleinen Abstände  $d$  vor einer Metallplatte. Dann ist für den von der Metallplatte in diese Ebene transformierten Blindleitwert  $X_L$ :

$$\left. \begin{aligned} X_L &= - \frac{\lambda}{Z_0 \cdot 2\pi d} \\ Z_0 &= 377. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

den kapazitiven Leitwert der Folie schreiben wir

$$X_c = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot C. \quad (2)$$

Wellenlänge, bei der  $X_L = -X_c$  ist, nennen wir  $\lambda_0$ . Somit erhalten wir als Bestimmungsgleichung für Faktor  $C$ :

$$\frac{\lambda_0}{2\pi d Z_0} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot C.$$

Es ergibt sich:

$$C = \frac{\lambda_0^2}{4\pi^2 d Z_0}. \quad (3)$$

den gesamten Eingangsleitwert der Schlitzebene erhalten wir schließlich:

$$X = \frac{1}{2\pi Z_0 d} \cdot \left( \frac{\lambda_0^2}{\lambda} - \lambda^2 \right). \quad (4)$$

Gl. (4) sieht man unmittelbar an, daß der Blindwert  $X$  bei  $\lambda = \lambda_0$  mit einer endlichen Steigung in Null geht. Diese Steigung ist aber ein Maß für die Bandbreite des Absorbers. Bei einem idealen Absorber ist diese Steigung natürlich immer Null. Es darf nicht geschlossen werden, daß man es mit einem idealen Absorber zu tun hat, wenn Blindleitwert konstant Null ist, da wir den Realwert des Leitwertes bei unseren Überlegungen nicht berücksichtigt haben. Nimmt aber die oben erwähnte Steigung beträchtliche Werte an, so ist die Bandbreite zugehörigen Absorbers immer klein. Sie geht in Null bei unendlich werdender Steigung. Nun ist man aber aus Gl. (4), daß diese Steigung direkt proportional  $1/d$  ist. Man kann also mit Sicherheit annehmen, daß die Bandbreite unserer Absorber mit abnehmender Schichtdicke ebenfalls immer kleiner wird. Es wurde ohne Rücksicht auf diesen Tatbestand versucht, die Dicke der Absorber möglichst klein zu machen. Dies läßt sich in sehr einfacher Weise dadurch erreichen, daß man zwischen Metallplatte und Schlitzfolie ein Dielektrikum anbringt. Es scheint zunächst eine sehr triviale Maßnahme zu sein, die man ja auch beim bekannten  $\lambda/4$ -Absorber anwendet, und zwar wird bei diesem Absorber die Schichtdicke dann um den Faktor  $\sqrt{\epsilon}$  verringert. Die abstandsverringende Wirkung des Dielektrikums wird bei den Schlitzfolienabsorbern bei weitem

übertroffen durch die Wirkung des Dielektrikums auf die Schlitzfolie, die dadurch stark verstimmt werden, und zwar so, daß die Schlitzfolie eine noch stärkere kapazitive Leitwertskomponente erhält. Wie wir oben gesehen haben, führt dies immer zu sehr dünnen Absorbern. Daß die abstandsverringende Wirkung des Dielektrikums ganz anders zustande kommt als beim  $\lambda/4$ -Absorber, erkennt man auch daran, daß es nicht erforderlich ist, das Dielektrikum zwischen Metallplatte und Schlitzfolie anzubringen. Man erzielt den gleichen Effekt, wenn man die Schlitzfolie auf der Vorderseite des Absorbers mit einer dielektrisch wirksamen nichtleitenden Folie abdeckt. Das ist bei dem zu der in Abb. 8 gezeigten Absorptionskurve gehörigen Absorber geschehen. Als Abdeckfolie wurde hier eine 0,5 mm starke Gummifolie verwendet. Der Abstand zwischen der geschlitzten Widerstandsfolie und der Metallplatte betrug hierbei etwa 200  $\mu$ .

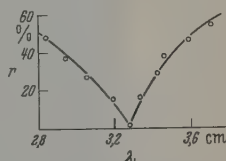


Abb. 8. Reflexionsfaktor eines Schlitzfolienabsorbers, bei dem die Schlitzfolie mit einer dielektrisch wirksamen Gummifolie abgedeckt ist

Im folgenden soll untersucht werden, wie weit sich mit Resonanzschlitzen versehene Widerstandsfolien zur Herstellung von Absorbern mit größerer Bandbreite verwenden lassen.

#### Kombination von tiefabgestimmten Resonanzschlitzen mit hochabgestimmten elektrischen Dipolen zur Erzielung größerer Bandbreiten

Wie im vorhergehenden Kapitel erläutert wurde, hängt die geringe Bandbreite der bisher betrachteten Absorber mit der hohen Steigung zusammen, mit der die durch Gl. (4) beschriebene Kurve durch Null geht. Diese Steigung ließe sich zu Null machen, wenn man in Gl. (1) den Abstand  $d$  nicht mehr konstant hält, sondern ihn proportional zu  $\lambda^2$  ändert. Das könnte man z. B. dadurch machen, daß man die hinter der Widerstandsfolie befindliche Metallplatte für jede zu absorbierende Wellenlänge entsprechend einstellt. Diese Methode versagt natürlich völlig, wenn gleichzeitig Wellen verschiedener Wellenlänge absorbiert werden sollen. Es liegt nahe, zu überlegen, ob es nicht möglich ist, zwischen Schlitzfolie und Metallplatte durch irgendeinen Kunstgriff eine Kurzschlußebene zu transformieren, deren Lage in der gewünschten Weise von der Wellenlänge abhängt. Man kann nicht erwarten, daß dies vollständig gelingt, vielleicht lassen sich aber Näherungslösungen finden, die geeignet sind, die Bandbreite der Absorber zu vergrößern. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß ein zwischen Schlitzfolie und Metallplatte angebrachtes Gitter aus hochabgestimmten elektrischen Dipolen in einem gewissen Wellenlängenbereich den gewünschten Effekt erzielt. Zu diesem Zwecke betrachten wir zunächst ein ebenes Gitter aus gleichabgestimmten verlustbehafteten elektrischen Dipolen, das sich in einem Abstände  $d$  vor einer Metallplatte befindet. Der Eingangsleitwert einer solchen Anordnung setzt sich aus dem Leitwert des wie ein bedämpfter Serienresonanzkreis wirkenden Dipolgitters und dem Leitwert, den die Metallplatte an den Ort des Gitters transformiert, zusammen. Der komplexe Widerstand eines durch



seine Induktivität  $L$ , seine Kapazität  $C$  und seinen Verlustwiderstand  $R$  charakterisierten Serienresonanzkreises ist gegeben durch

$$\bar{R} = j \left( \omega L - \frac{1}{\omega C} \right) + R. \quad (5)$$

Für unseren Zweck ist es vorteilhafter, Induktivität und Kapazität durch den Wellenwiderstand  $Z_0$  und

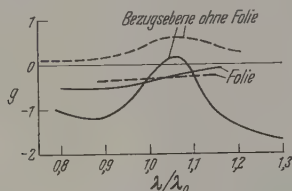


Abb. 9. Eingangswert einer Ebene vor einem bedämpften Dipolgitter und Eingangswert einer Schlitzzfolie multipliziert mit dem Faktor  $-1$ . ----- Realteil; ——— Imaginärteil

die Resonanzwellenlänge  $\lambda_0$  auszudrücken. Wir benutzen dabei die Identitäten

$$\left. \begin{aligned} L &= \sqrt{\frac{L}{C}} \cdot \sqrt{L \cdot C} = Z_0 \cdot \frac{1}{\omega_0} \\ C &= \sqrt{\frac{L \cdot C}{L/C}} = \frac{1}{\omega_0 Z_0} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Gehen wir mit diesen Größen in die Gl. (5) ein, so erhalten wir

$$\bar{R} = j Z_0 \left( \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) + R = \frac{R \lambda \lambda_0 + j Z_0 (\lambda_0^2 - \lambda^2)}{\lambda \lambda_0}. \quad (7)$$

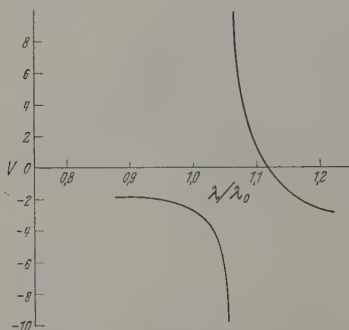


Abb. 10. Imaginärteil des Eingangswertes einer Ebene vor einem ungedämpften Dipolgitter, das in einem zur Wellenlänge kleinen Abstände vor einer Metallplatte angeordnet ist

Daraus ergibt sich für den Leitwert  $\bar{G} = 1/\bar{R}$ :

$$\bar{G} = \frac{R \lambda^2 \lambda_0^2 + j Z_0 \lambda \lambda_0 (\lambda_0^2 - \lambda^2)}{R^2 \lambda^2 \lambda_0^2 + Z_0^2 (\lambda_0 + \lambda)^2 (\lambda_0 - \lambda)^2}. \quad (8)$$

Parallel zu diesem Leitwert liegt noch der von der Metallplatte herrührende induktive Leitwert  $-j Z \cotg \frac{2\pi d}{\lambda}$ , wobei  $d$  der Abstand zwischen Metallplatte und Dipolgitter ist.  $Z$  ist der Wellenwiderstand des zwischen Metallplatte und Dipolgitter liegenden Mediums. Wir nehmen für unsere weiteren Betrachtungen zunächst einmal an, daß dieser Wellenwiderstand  $Z$  gleich dem charakteristischen Widerstand  $Z_0$  des Dipolgitters ist. Dann folgt für den gesamten in der Gitterebene liegenden reduzierten Eingangs-

leitwert  $\bar{g}_d$ :

$$\bar{g}_d = \frac{\alpha \lambda^2 \lambda_0^2}{\alpha^2 \lambda^2 \lambda_0^2 + (\lambda_0^2 - \lambda^2)^2} - j \left[ \frac{\lambda \lambda_0 (\lambda_0^2 - \lambda^2)}{\alpha^2 \lambda^2 \lambda_0^2 + (\lambda_0^2 - \lambda^2)^2} + \cotg \frac{2\pi d}{\lambda} \right].$$

Hierbei ist  $R/Z = \alpha$  gesetzt; der Index  $d$  soll das erinnern, daß es sich um den Eingangswert in der Dipolgitterebene handelt. Es interessiert aber mehr der Eingangswert in einem Abstände  $d'$  vom Dipolgitter. Dort wollen wir nämlich später die mit tiefabgestimmten Resonanzschlitzen versehene Widerstandsfolie anbringen. Dieser Leitwert läßt sich mit Hilfe der Leitungsgleichungen berechnen. Setzt man  $\bar{g}_d$  aus Gl. (9) in die Leitungsgleichung ein, so findet man für den gesuchten Eingangswert  $\bar{g}_{d'}$   $\bar{g}_{d'} = u + jv$ :

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{a \cdot \alpha \lambda^2 \lambda_0^2 \cos \frac{2\pi d'}{\lambda} \left( \cos \frac{2\pi d'}{\lambda} + b \sin \frac{2\pi d'}{\lambda} \right) + a^2 \left( \cos \frac{2\pi d'}{\lambda} + b \sin \frac{2\pi d'}{\lambda} \right)^2 + a \cdot \alpha \lambda^2 \lambda_0 \sin \frac{2\pi d'}{\lambda} \left( \sin \frac{2\pi d'}{\lambda} - b \cos \frac{2\pi d'}{\lambda} \right) + \alpha^2 \lambda^4 \lambda_0^2 \sin^2 \frac{2\pi d'}{\lambda}}{a^2 b \sin^2 \frac{2\pi d'}{\lambda} - (a^2 b^2 + \alpha^2 \lambda^4 \lambda_0^2) \cdot \sin \frac{2\pi d'}{\lambda} \cdot \cos \frac{2\pi d'}{\lambda} + a^2 \left( \cos \frac{2\pi d'}{\lambda} + b \sin \frac{2\pi d'}{\lambda} \right)^2 + \alpha^2 \lambda^4 \lambda_0^2 \sin^2 \frac{2\pi d'}{\lambda}} \\ v &= \frac{a^2 b \sin^2 \frac{2\pi d'}{\lambda} - (a^2 b^2 + \alpha^2 \lambda^4 \lambda_0^2) \cdot \sin \frac{2\pi d'}{\lambda} \cdot \cos \frac{2\pi d'}{\lambda}}{a^2 \left( \cos \frac{2\pi d'}{\lambda} + b \sin \frac{2\pi d'}{\lambda} \right)^2 + \alpha^2 \lambda^4 \lambda_0^2 \sin^2 \frac{2\pi d'}{\lambda}} \end{aligned} \right\}$$

mit den Abkürzungen

$$a = \alpha^2 \lambda^2 \lambda_0^2 + (\lambda^2 - \lambda_0^2)^2$$

und

$$b = \frac{\lambda \lambda_0 (\lambda_0^2 - \lambda^2)}{\alpha^2 \lambda^2 \lambda_0^2 + (\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} + \cotg \frac{2\pi d}{\lambda}.$$

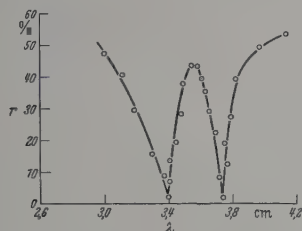
Die rechnerische Auswertung der Gln. (10) und kann sehr zeitraubend sein. Es wurden daher die Gleichungen mit Hilfe der Göttinger elektronischen Rechenmaschine *G1* ausgewertet. Abb. 9 zeigt Ergebnis einer solchen Auswertung. Aufgetragen sind sowohl Realteil als auch Imaginärteil des Eingangswertes einer Ebene vor dem Dipolgitter. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der Abstand des Gitters von der Metallplatte beträgt in dem Beispiel  $d = 0,033 \lambda_0$ ; die zu betrachtende Ebene liegt im Abstände  $d' = 0,066 \lambda_0$  vor dem Gitter.

Dämpfungskonstante wurde  $\alpha = 0,2$  angenommen. Ferner wurden noch Real- und Imaginärteil des Inputwertes der Schlitzzfolie, die in dieser Ebene angebracht werden soll, eingezeichnet, und zwar multipliziert mit dem Faktor  $-1$ . Das hat den Vorteil, daß man auf diese Weise sofort ablesen kann, bei welcher Wellenlänge sich die Blindleitwerte kompensieren. Dies geschieht in dieser Darstellung an den Schnittpunkten der beiden Blindleitwertkurven. Für die Realteilkurven gilt dann, daß bei frequenzunabhängiger Absorption sich ihr Abstand voneinander praktisch nicht ändern darf. Man erkennt, daß Absorber, für den die Kurven der Abb. 9 gelten, Reflexionsminima aufweisen wird. Zwischen den Minima liegt ein Reflexionsmaximum, das betragsmäßig Werte annehmen kann, wenn das Dipolgitter nicht genügend bedämpft wird. Bei fehlender Dämpfung erreicht dieses Maximum einen Wert von 10

Wenn das Dipolgitter in die Schlitzfolienebene einen Beschluß transformiert, wie Abb. 10 zeigt. Beachtenswert ist noch, daß dies nicht bei der Resonanzlänge des Dipolgitters geschieht, sondern erst bei einer größeren Wellenlänge. Die Absorptionsbande der beschriebenen Absorber fällt also nicht mit der Resonanzfrequenz des Dipolgitters zusammen. Wegen auf die Absorptionsbandmitte haben wir es mit hochabgestimmten elektrischen Dipolen zu

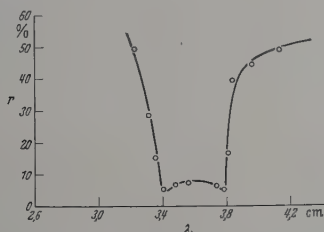
Es wurde nun das Frequenzverhalten einer Absorberanordnung gemessen, bei der sich im Abstände

fallenden Welle senkrecht zu den Schlitzen orientiert ist. Die elektrischen Dipole des zwischen Metallplatte und Schlitzfolie befindlichen Dipolgitters waren stets so orientiert, daß ihre Längsrichtung in Richtung der elektrischen Feldstärke der einfallenden Welle lag.



1. Reflexionsfaktor eines Absorbers mit einem schwach bedämpften Dipolgitter zwischen Schlitzfolie und Metallplatte

3 mm vor der als Reflektor wirkenden Metallplatte ein regelmäßiges Gitter aus 16 mm langen und 1 mm breiten bedämpften Dipolen befand. Die Dipole wurden aus einer Folie mit einem Flächenwiderstand von  $15 \Omega$  herausgeschnitten. Die Besetzungsdichte der Dipole betrug 24 pro Absorberplatte ( $150 \text{ mm}^2$ ). Vor diesem Gitter befand sich im



2. Reflexionsfaktor eines Absorbers mit einem stärker bedämpften Dipolgitter zwischen Schlitzfolie und Metallplatte

Abstände von 1 mm eine mit tiefabgestimmten Resonanzschlitzen versehene Widerstandsfolie. Das hier benutzte Folienmaterial war das gleiche wie bei den elektrischen Dipolen. Die Schlitze waren 18 mm lang und 1,8 mm breit. Die benutzte Besetzungsdichte betrug hier 84 pro Absorberplatte, also wesentlich mehr als bei den elektrischen Dipolen. Das Ergebnis einer Messung zeigt Abb. 11. Man erkennt deutlich, daß die auf Grund unserer oben angestellten Überlegungen zu erwartenden Reflexionsminima sehr ausgeprägt in Erscheinung treten. Das relativ hohe Reflexionsniveau rührt nach unseren Vorstellungen daher, daß das Gitter nicht genügend bedämpft wurde. Es ist also zu erwarten, daß es verschwindet, wenn die Absorber aus einem Material mit höherem Widerstand hergestellt werden. Das ist auch wirklich der Fall, wie Abb. 12 zeigt. Die Dipole wurden hierbei aus einer Folie mit  $25 \Omega$  Flächenwiderstand geschnitten. Ein Nachteil der bisher betrachteten Absorber ist, daß ihr Absorptionsvermögen stark polarisationsabhängig ist. Es ist klar, daß diese Absorber nur dann am besten sind, wenn der elektrische Vektor der ein-

Abb. 13. Ansicht eines Absorbers mit linearen Schlitzen

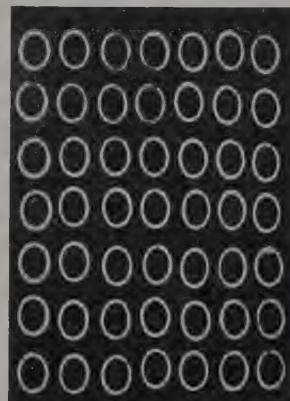


Abb. 14. Ansicht eines Absorbers mit Kreisschlitzen

Um nun zu einem polarisationsunabhängigen Absorber zu gelangen, braucht man im Grunde nur die Dipole bzw. Schlitze zu kreuzen. Bei den elektrischen Dipolen ist dies ohne weiteres möglich. Bei den

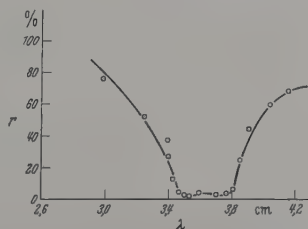


Abb. 15. Reflexionsfaktor eines polarisationsunabhängigen Absorbers in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Schlitzen gelingt dies jedoch aus reinen Platzgründen nicht, wie man in der Abb. 13 sofort erkennt. Es wurden daher Versuche mit Kreisschlitzen gemacht, wie sie in der Abb. 14 zu sehen sind. Mit Hilfe derartiger Kreisschlitze wurde ein Absorber hergestellt, dessen Frequenzverhalten in Abb. 15 gezeigt wird.



Die Kreisschlitzte ersetzen hierbei die bisher benutzten Längsschlitzte, während an Stelle der elektrischen Dipole jetzt polarisationsunabhängige Kreuzdipole benutzt werden. Der Absorber besitzt eine Schichtdicke von 2 mm und ist in seinem Absorptionsverhalten völlig polarisationsunabhängig.

Aus den vorhergehenden Untersuchungen ergibt sich als charakteristisch für Absorber mit Dipolgitter zwischen Metallplatte und Schlitzfolie ein stark ausgeprägter Absorptionsbereich. Während bei anderen Absorbern die Bandbreite häufig stark davon abhängt, wieviel Reflexion man noch zuläßt, ist dies bei den vorliegenden Absorbern wegen der auffällig steilen Flanken in der Absorptionskurve nicht der Fall. Die Vorteile dieser Absorber treten deshalb besonders dann in Erscheinung, wenn man an den Absorber hinsichtlich seiner Reflexionsfreiheit hohe Ansprüche stellt.

### *Zusammenfassung*

Die Untersuchungen an verlustbehafteten Resonanzschlitzen haben ergeben, daß es mit ihrer Hilfe möglich ist, Widerstandsfolien herzustellen, deren Leitwert in weiten Grenzen vorgebbare Blindkomponenten — sowohl positive als auch negative — besitzt. Mit Hilfe derartiger Folien lassen sich Absorber herstellen, deren Dicke außergewöhnlich gering ist. Notwendigerweise nimmt aber auch die Bandbreite der

Absorber mit kleiner werdender Dicke ab. Die geringe Bandbreite dieser Absorber läßt sich vergrößern, indem man zwischen der als Reflektor wirkenden Metallplatte und der mit Resonanzschlitzen versehenen Widerstandsfolie ein Gitter aus bedämpft hochabgestimmten elektrischen Dipolen anbringt.

Die Arbeit wurde ermöglicht und durchgeführt unter Contract No. AF 61 (514)-1041 Air Research and Development Command, United States Air Force European Office, ARDC.

Herrn Prof. Dr. E. MEYER bin ich für sein reges Interesse an der Arbeit und für wertvolle Hinweise und Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. L. BIERMANN danke ich für die Möglichkeit der Benutzung der Göttinger elektronischen Rechenmaschine G1.

Bei den Messungen wurden auch verschiedene von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellte Geräte benutzt.

**Literatur:** [1] LIPPERT, W.: Hochfrequenztechnik und Elektroakustik **60**, 11 (1942). — [2] MEYER, E., u. H. OBER, Akustische Beihefte **2**, 149 (1952). — [3] SCHMITT, H., Z. angew. Phys. **8**, 372 (1956). — [4] SILVER, S.: Rad. Lab. Series **12**, 287 (1948). — [5] MEINKE, H.-GUNDLACH, Taschenbuch der Hochfrequenztechnik 1956, 291.

Dr. FRIEDRICH WIEKHORST,  
III. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

## Die dielektrischen Eigenschaften von Quarzsanden bei hohen und höchsten Frequenzen \*

Von E. LÖB

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 31. Januar 1958)

### *1. Einleitung*

In einer früheren Arbeit des Verfassers [1] sind Untersuchungen der Leitfähigkeit und der DK von trockenen und feuchten Sanden bei einer Wellenlänge von ungefähr 8 cm durchgeführt worden, deren Hauptziel es war, diese Größen bei Feuchtigkeiten zu messen, wie sie etwa in der freien Natur an der Erdoberfläche vorkommen. Diese Messungen haben unter anderem ergeben, daß die Leitfähigkeit insbesondere bei geringen Feuchtigkeiten starke Änderungen mit der Temperatur aufweist. Das ist an sich auch zu erwarten und darauf zurückzuführen, daß mit steigender Temperatur der Feuchtigkeitsfilm auf den Kornoberflächen mehr und mehr verschwindet und somit die durch die Feuchtigkeit bedingte ionische Leitfähigkeit abnehmen muß. Der Effekt wird sich also besonders stark in dem Übergangsgebiet „luftfeucht—trocken“ auswirken.

In der Tat beobachtet man z.B. bei lufttrockenem Sand — der freilich normaler Wasseradsorption zufolge bereits eine feuchte Substanz in physikalischem Sinne ist — recht erhebliche Unterschiede in den Leitfähigkeiten, je nachdem, welche Oberflächen-

feuchtigkeit zur Zeit der Messung gerade vorherrscht hat.

Wird den Stoffproben Wasser z.B. durch Darr-entzogen, so nimmt die Leitfähigkeit bzw. der Verlustfaktor bei den verschiedenen Sandsorten mehr oder weniger stark ab. Dabei werden für einzelne SiO<sub>2</sub>-Verbindungen zum Teil extrem kleine Werte beobachtet. So kann z.B. der Verlustfaktor für gedarrtes amorphes SiO<sub>2</sub> in der Gegend von  $\lambda \approx 3$  m einen Wert  $\text{tg} \delta < 4 \cdot 10^{-5}$  erreichen. Für andere Sandsorten liegen die Verlustfaktorwerte zum Teil erheblich über letztgenanntem Wert. So unterscheiden sich z.B. die  $\text{tg} \delta$ -Werte von amorphem SiO<sub>2</sub> gegenüber reinem Quarzsand um mehr als eine Größenordnung. Der Verlustfaktor von Rheinsand liegt schließlich um eine weitere Größenordnung höher als derjenige des reinen Quarzsandes. Weiterhin zeigen hexagonal kristallisierende Quarzsande eine andere Frequenzabhängigkeit von  $\text{tg} \delta$  wie z.B. das amorphe SiO<sub>2</sub>.

Ein anschauliches Bild über den Frequenzgang der Leitfähigkeit bzw. des Verlustfaktors war — wie die späteren Messungen noch zeigen werden — erst zu gewinnen, nachdem dieser über einen sehr großen Bereich hinweg (von einigen Zentimetern bis zu einigen hundert Metern) verfolgt wurde. Das gelingt allerdings nur dann in befriedigender Weise, wenn dafür Sorg-

\* Dem Andenken an meinen hochverehrten Chef und Lehrer, Herrn Professor Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. H. BACKHAUS, gewidmet.

gen wird, daß das Mischdielektrikum „Quarz— als quasihomogen betrachtet werden kann. Bei reichend kurzen Wellen läßt sich diese Bedingung mit coaxialen Leitungsresonatoren und Hohlresonatoren leicht erfüllen. Bei längeren Wellen der Leitungskreis durch konzentrierte Schaltante ersetzt werden, wenn das gleiche Meßverhalten beibehalten werden soll. Die Lösung der gegebenen Aufgabe war teilweise mit recht erheblichen Schwierigkeiten verbunden, insbesondere deshalb, die Untersuchungen in einem sehr großen Frequenzbereich durchgeführt werden mußten.

## 2. Meßverfahren

Im dem fraglichen Frequenzbereich ergibt sich aus unten Gründen die Notwendigkeit, das körnige Meßgut in verschiedenen Anordnungen — jeweils gleicher Packungsdichte — unterzubringen. Meßanordnungen sind Hohlräume, koaxiale Leitstücke und Zylinderkondensatoren besonders geeignet, weil diese ohne Schwierigkeiten gleichmäßig vollständig mit den zu untersuchenden Materialien gefüllt werden können. Weiter war anzustreben, stets ein und dieselbe Meßmethode beizubehalten, so die Streuung der Meßwerte über den großen Frequenzbereich hinweg auf ein Minimum zu beschränken.

Die zu messenden Leitfähigkeiten bewegen sich zwischen den Größenordnungen  $10^{-7}$  S/m und  $10^{-1}$  S/m. Das entspricht in dem untersuchten Frequenzbereich  $\text{tg } \delta$ -Werten zwischen etwa  $100 \cdot 10^{-4}$  und  $10 \cdot 10^{-4}$ . Der letztere Wert wird aber bei einigen untersuchten Materialien zum Teil noch erheblich unterschritten. Die Kleinheit der Verlustgrößen macht die vorstehend erwähnten Voraussetzungen im wesentlichen die Gründe, weshalb der Resonanzmethode der Vorzug gegeben wurde, wobei ergänzend bemerkt sei, daß speziell für die Messung der Frequenz neuerdings besonders genaue Mittel zur Verfügung stehen.

Das Verfahren selbst ist aus der in- und ausländischen Literatur genügend bekannt, so daß auf eine weitere Beschreibung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden kann. Es erscheint jedoch angebracht, einige Besonderheiten einzugehen, die sich zuletzt auf die erreichbaren Meßgenauigkeiten beziehen.

Es gilt bekanntlich für den Verlustfaktor, wenn aus der Resonanzkurve ermittelt wird, die Beziehung:

$$\text{tg } \delta = \frac{2\Delta f}{f_0} = \frac{2\Delta\lambda}{\lambda_0} \quad (1)$$

Das Ergebnis wird aus der Differenz zweier Messungen, nämlich aus derjenigen des probengefüllten ( $\text{tg } \delta_G$ ) und des leeren Resonators ( $\text{tg } \delta_M$ ), erhalten, also:

$$\text{tg } \delta_D = \text{tg } \delta_G - \text{tg } \delta_M \quad (2)$$

Leer- oder Eigenverluste  $\text{tg } \delta_M$  können hierin, wenn es sich um Leitungsresonatoren handelt, beseitigt werden, indem in bekannter Weise die einzelnen Verlustfaktorenteile der stromführenden Leitungen ermittelt und einfach addiert werden. Besser ist eine Messung von  $\text{tg } \delta_M$ , weil dieser Verlustfaktor einerseits wegen des extremen Skin-Effektes stark von der Oberflächenbeschaffenheit der

Probenleitungen abhängt und weil andererseits die Verlustanteile der Ein- bzw. Auskoppelschleifen gleichzeitig mit erfaßt werden.

Hat man die Gesamtverluste  $\text{tg } \delta_G$  bei einer Frequenz  $f_1$ , die Leerverluste bei einer Frequenz  $f_2$  (die Frequenzen sind wegen der DK des Meßgutes verschieden, wenn die Resonatorlänge konstant gehalten wird), so gilt folgende einfache Beziehung für  $\text{tg } \delta_D$ :

$$\text{tg } \delta_D = \text{tg } \delta_G - \sqrt[4]{\epsilon_r} \text{tg } \delta_{M_0} \quad (2a)^1$$

Hierin muß der zu subtrahierende Leerverlustfaktor  $\text{tg } \delta_M = \sqrt[4]{\epsilon_r} \text{tg } \delta_{M_0}$  auf die neue Frequenz  $f_1$  umgerechnet werden.  $\text{tg } \delta_{M_0}$  ist demnach nur über eine Messung von  $\text{tg } \delta_{M_0}$  und entsprechende Umrechnung zu gewinnen. Man darf jedoch den leeren Resonator unbedenklich als ein praktisch fehlerfreies Modell ansehen für die Verhältnisse, wie sie nach dem Einbringen des Dielektrikums vorhanden sind, weil die radialhomogene Feldverteilung im Resonator dabei nicht gestört wird.

## 3. Der relative Fehler bei der $\text{tg } \delta$ - bzw. DK-Messung

Es sei vorausgesetzt, daß durch entsprechend kleinen Kopplungsgrad zwischen Resonator und Sender bzw. Meßdiode die systematischen Fehler vernachlässigt werden können. Die Genauigkeit in der Bestimmung von  $\text{tg } \delta$  hängt dann nach (2a) unter anderem auch davon ab, mit welcher Genauigkeit  $\epsilon_r$  gemessen werden kann. Hierauf wird später noch näher eingegangen. Es wird zunächst nach (2a) der relative Fehler bei der Messung von  $\text{tg } \delta$  (wenn man setzt:  $\omega_1 \approx \omega_2 \approx \omega_0$ ,  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_0 \text{tg } \delta$ ):

$$F(\text{tg } \delta_D) = \frac{f(\text{tg } \delta_D)}{\text{tg } \delta_D} = \frac{1}{\text{tg } \delta_D} \left\{ \frac{(2 + \text{tg } \delta_G) f(\omega_D)}{\omega_D} + \sqrt[4]{\epsilon_r} \frac{(2 + \text{tg } \delta_{M_0}) f(\omega_0)}{\omega_0} \right\} \quad (3)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Genauigkeit der Frequenzmessung über den ganzen Bereich hinweg dieselbe ist — ein entsprechendes Meßgerät stand hier zur Verfügung —, wird für genügend kleine Werte von  $\text{tg } \delta_D$ :

$$F(\text{tg } \delta_D) = \frac{2}{\text{tg } \delta_D} \left[ \frac{f(\omega)}{\omega_D} + \sqrt[4]{\epsilon_r} \frac{f(\omega_0)}{\omega_0} \right] \quad (3a)$$

<sup>1</sup> (2a) leitet sich folgendermaßen ab:

Steht zunächst nur eine Halbwellenlänge auf der Leitung, so muß, um mit dem eingefüllten Dielektrikum wieder Resonanzabstimmung zu erhalten, die anregende Frequenz auf den Wert  $f_1$  erniedrigt werden. Da  $\epsilon_r = \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^2$ , ist:  $f_1 = f_2 \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}}$ .

Bei gegebenen Leiterabmessungen ist  $\text{tg } \delta_M = \text{const} \cdot \delta_1$  ( $\delta_1$ : äquivalente Leitschichtdicke).

Andererseits ist  $\delta_1 \sim \frac{1}{\sqrt{f_1}}$ , also folgt mit  $f_1$ :  $\delta_1 \sim \frac{1}{\sqrt{f_2}} \sqrt[4]{\epsilon_r}$ ,

d.h.  $\delta_1 = \delta_2 \sqrt[4]{\epsilon_r}$ . Daraus folgt unmittelbar (2a), wobei allgemein:

$$\epsilon_r = \left(\frac{k_D \lambda_1}{k_0 \lambda_2}\right)^2 = \left(\frac{k_D f_2}{k_0 f_1}\right)^2$$

Es bedeuten:

$k_D$ : Anzahl der Halbwellen auf der probengefüllten Leitung,

$k_0$ : Anzahl der Halbwellen auf der leeren Leitung,

$\text{tg } \delta_{M_0}$ : Eigenverlustfaktor der leeren Leitung,

$\text{tg } \delta_M = \sqrt[4]{\epsilon_r} \text{tg } \delta_{M_0}$ : Der wirkliche, zu subtrahierende Eigenverlustfaktor.



Ist z. B. der Eigenverlustfaktor eines leeren Leitungsresonators von der Größe  $\text{tg } \delta_M = 4 \cdot 10^{-5}$  die Ablesegenauigkeit des Frequenzmessers  $\frac{f(\omega)}{\omega} = 1 \cdot 10^{-6}$ , so wird der relative Fehler:  $F(\text{tg } \delta_M) = 5\%$ .

(3a) stellt den maximalen Fehler dar, wenn  $\text{tg } \delta$  in der üblichen Weise aus der Resonanzkurve ermittelt wird. Der Meßvorgang selbst führt zu den bekannten Schwierigkeiten einer exakten Einstellung dreier ausgezeichneten Frequenzen bzw. auch der zugehörigen Galvanometerauslässe. Diese Schwierigkeiten, die insbesondere bei sehr kleinen Verlustfaktorwerten recht erheblich werden können, lassen sich jedoch durch Wahl eines für die Kurvendarstellung geeigneteren Maßstabes weitgehend herabmindern [2]. Es ist möglich, die beiden Äste der Resonanzkurve durch eine einfache Maßstabsänderung als Gerade in der Umgebung der Resonanz darzustellen, die experimentell nicht nur aus drei, sondern aus mehreren Meßpunkten erhalten wird. Man kommt hierzu leicht auf Grund folgender Überlegungen: Wenn man einen Leitungsresonator bei konstanter Eingangsspannung mit einer von der Resonanzfrequenz etwas abweichenden Frequenz speist, so führt ein Vergleich von Verlust- und Scheinleistung zu folgendem Ausdruck [3]:

$$\frac{N_0}{N_s} = \frac{G_{\text{res}}}{G_s} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 \frac{1}{\text{tg}^2 \delta}}}. \quad (4)$$

Setzt man das Verhältnis  $\frac{N_0}{N_s} = \frac{\alpha}{\alpha_0}$  ( $\alpha_0$ : Maximalausschlag bei der Frequenz  $\omega_0$ ,  $\alpha$ : Ausschlag bei der Frequenz  $\omega$ ), was nach [3] in gewissen Grenzen erlaubt ist, und quadriert (4), so läßt sich schreiben:

$$\sqrt{\left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 - 1} = \pm \frac{2\Delta\omega}{\omega_0} \frac{1}{\text{tg } \delta} = \pm \frac{2}{\text{tg } \delta} \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = \pm \frac{1}{\text{tg } \delta} v$$

( $v$ : prozentuale Verstimmung). Das ist die Gleichung

einer Geraden mit dem Ordinatenmaßstab:  $\sqrt{\left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 - 1}$ .

Das Verfahren erfordert zwar mehr als drei Meßpunkte, es hat aber den Vorteil, daß sich die Messung ausgezeichneter Frequenzen überhaupt erübrigt. Man braucht nur den Maximalausschlag  $\alpha_0$  selbst, nicht aber die zugehörige Resonanzfrequenz  $\omega_0$ , weil diese sich aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse exakt ergibt, nämlich dort, wo obige Wurzel verschwindet. Die Halbwertsbreite läßt sich an den

Stellen ablesen, bei denen  $\sqrt{\left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 - 1} = \pm 1$ . Man führt mit dieser Darstellung der Resonanzkurve eine Fehlermittlung durch, womit gleichzeitig eine bemerkenswerte Steigerung der Meßgenauigkeit verbunden ist. Unter den gegebenen Voraussetzungen läßt sich ein  $\text{tg } \delta$  von  $1 \cdot 10^{-5}$  mit Sicherheit erfassen.

Es darf in diesem Zusammenhang hervorgehoben werden, daß, obwohl an sich bekannt, speziell bei kleinen Verlustfaktorwerten das Meßergebnis durch zusätzliche Resonatorbedämpfung vor allem mit der Auskoppelsonde entscheidend beeinflusst werden kann. Eine einwandfreie Messung sehr kleiner  $\text{tg } \delta$ -Werte ist nur dann gewährleistet, wenn die Abhängigkeit des gemessenen Verlustfaktors von der Sondentiefe bekannt ist. Die experimentelle Aufnahme der Kurve  $\text{tg } \delta = f(s)$  ( $s$ : Tiefe des Taststiftes) — ist daher unerlässlich.

Hinsichtlich der Messung der DK gelten ähnliche Überlegungen, wie sie soeben für die Messung des Verlustfaktors dargelegt wurden, so daß hier nur das Ergebnis wiedergegeben sei. Auf Grund der für die DK geltenden Beziehung:  $\epsilon_r = \left(\frac{k_D f_0}{k_0 f_D}\right)^2$  findet man für den relativen Fehler:

$$F(\epsilon) = 2 \left[ \frac{f(\omega)}{\omega_0} + \frac{f(\omega)}{\omega_D} \right]$$

( $\omega_D$ : Resonanz-Kreisfrequenz des probengefüllten Resonators). Fehler, die infolge von Frequenzmeßungen auftreten, sind bei einer Genauigkeit der Frequenzmessung von  $1 \cdot 10^{-6}$  (wie sie bei den Messungen durchweg zugrunde lag) unbedenklich vernachlässigen.

Wesentlich größere als die durch die Frequenzmessung bedingten Abweichungen können bei vergleichenden Messungen durch Unterschiede in den Packungsdichten der kornförmigen Füllsubstanzen auftreten. Der hierdurch verursachte Fehler kann jedoch aus jeder für die resultierende DK gültigen Beziehung ohne weiteres ermittelt werden, wenn die DK-Werte der Einzelsubstanzen und deren Anteil am Füllvolumen bekannt sind. Dieser Fall liegt vor. Man kennt hierzu einige Beziehungen, die unter etwas verschiedenen Voraussetzungen gewonnen wurden [4]. Für die vorliegenden Verhältnisse sei die von G. ECKART [5] hergeleitete Beziehung genutzt:

$$\epsilon_{\text{res}} = \epsilon_2 \left( 1 + \frac{\frac{4\pi n a^3}{3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_2 + \epsilon_1}}{1 - \frac{4\pi n a^3}{3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2}} \right), \quad \epsilon_1 - \epsilon_2 \leq 10.$$

Es bedeuten:

- $\frac{4\pi n a^3}{3}$ : der in die Volumeinheit gegebene Anteil Beimengung,
- $\epsilon_1$ : DK der Beimengung,
- $\epsilon_2$ : DK des Mediums, in das  $\epsilon_1$  beigemischt (im vorliegenden Falle Luft,  $\epsilon_2 = 1$ ).

Es ist z. B. das Füllvolumen für den untersuchte Quarzsand zu 64% Quarz, 36% Luft (DK für Quarz  $\epsilon_1 = 4,6$ ) ermittelt worden. Damit wird  $\epsilon_{\text{res}} = 2,67$  gemessen wurde mit einem Koaxialresonator der Verlustfaktor  $\epsilon_{\text{res}} = 2,67$ . Es zeigt sich also in der Tat eine gute Übereinstimmung mit der Messung, obwohl der Herleitung von (6) angenommen ist, daß die Füllsubstanz aus Kugeln gleicher Größe besteht, die das gesamte Volumen gleichmäßig ausfüllen. Dies ist für Quarzsand allerdings nur sehr näherungsweise der Fall. Vermutlich werden sich bei größerer Körnung auch merkliche Unterschiede ergeben. Eine Prüfung dieser Frage war hier jedoch nicht von Bedeutung.

Auf Grund dieses Zusammenhanges läßt sich der Einfluß der Packungsdichte auf die resultierende DK leicht ermitteln. Für (6) kann man schreiben

$$\epsilon_{\text{res}} = \epsilon_2 (1 + A), \quad A = \frac{3v w}{1 - v w},$$

worin  $v$  der Volumanteil der Beimengung mit der DK  $\epsilon_1$  ist und  $w = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_2 + \epsilon_1}$ .

Dann wird der relative Fehler:

$$\frac{\Delta \epsilon_{\text{res}}}{\epsilon_{\text{res}}} = \frac{\Delta A}{1 + A}$$

damit:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta v}{v} \left( \frac{1}{1 - v w} \right). \quad (8)$$

man (8) in (7) ein, so erhält man:

$$\frac{\Delta \epsilon_{\text{res}}}{\epsilon_{\text{res}}} = \frac{\Delta v}{v} \frac{1}{1 - v w} \cdot \frac{A}{1 + A}. \quad (9)$$

zahlenmäßige Überprüfung von (9) ergibt z.B. analysenreinen Quarzsand (Korngrößen zwischen 0,15 mm und 0,15 mm)  $\epsilon_1 = 4,6$  und  $v = 0,64$

$$\frac{\Delta \epsilon_{\text{res}}}{\epsilon_{\text{res}}} = 0,95 \frac{\Delta v}{v}. \quad (9a)$$

also dem gefüllten Leitungsresonator 1% der Substanz entnommen, so ändert sich nach (9a) resultierende DK ebenfalls um rund 1%. Dieser Zusammenhang konnte mit ausreichender Genauigkeit experimentell bestätigt werden. Damit kann man sich begnügen, weil bei einiger Sorgfalt Füllschiefe von solcher Größe überhaupt nicht aufkommen können. Die Genauigkeit der  $\epsilon$ -Messung hängt praktisch nur davon ab, mit welcher Genauigkeit jeweilige Packungsdichte der Füllsubstanz eintritt wird.

#### 4. Meßergebnisse

Es sei zunächst kurz erwähnt, daß bei entsprechenden Verlusten des Dielektrikums das Meßverfahren bei vorgegebener Genauigkeit in der Frequenz schließlich durch die Leerverluste der Resonatoren begrenzt wird. Im Hinblick auf die später amorphem  $\text{SiO}_2$ -Sanden durchgeführten Messungen waren aber gerade diese Verluste von besonderem Gewicht. Obwohl die Eigenverlustfaktorwerte verwendeten Resonatoren durch entsprechende Messung im cm- und dm-Wellengebiet kleiner als 1 gehalten werden konnten, lag letzter Wert dem noch nahezu eine Größenordnung über dem eigentlichen. Der Fehler im Endergebnis ließ sich bei Berücksichtigung der vorstehend besprochenen Maßnahmen dennoch in mäßigen Grenzen halten (B. die Verteilung der Meßpunkte in Abb. 3). Bei angeführter Wert des Leerverlustfaktors wurde dann allerdings bei längeren Wellen ( $\lambda > 10$  m) Teil wesentlich überschritten, so daß die Unterungen von Sanden aus geschmolzenen Quarzen schließlich abgebrochen werden mußten. Es kommt hinzu, daß bei längeren Wellen eine einfache Umrechnung der Eigenverlustfaktoren der Resonanzkurve auf die mit Dielektrikum vorhandenen Verhältnisse — wie dies bei den Leitungsresonatoren geschehen ist — für Topfkreisresonatoren bzw. Resonatoren mit konzentrierten Schaltelementen nicht mehr möglich ist. Die Ursache hierfür ist in Inhomogenitäten (unterschiedliche Feldkonzentrationen), vor allem beim Parallelschwingkreis, zu suchen. Hier also der tatsächliche Leerverlustfaktor bei der Frequenz gemessen werden, die auch für den mit dem Meßgut gefüllten Kondensator erforderlich ist.

Da Topfkreise für die Messungen verwendet werden, sind bei unveränderter Meßfrequenz die Kapazitäten auf den jeweils erforderlichen Wert abgestimmt und danach der Eigenverlustfaktor bestimmt. In ähnlicher Weise wurden die Leerverlust-

faktoren bei den Parallelschwingkreisen ermittelt. Um jedoch die hiermit verbundenen sehr unbequemen Änderungen der geometrischen Abmessungen der Meßkreiskondensatoren zu umgehen, wurden letztere unter Zuhilfenahme von amorphem  $\text{SiO}_2$ -Sand als Dielektrikum auf den erforderlichen C-Wert gebracht. Der hierdurch bedingte zusätzliche Leerverlust war bei den Quarzsanden mit höheren tg  $\delta$ -Werten (Größenordnung  $10^{-3}$ ) unbedenklich zu vernachlässigen.

Aus den Kurven der Abb. 1 geht hervor, daß der Verlustfaktor von hexagonal kristallisierenden Quarzsanden ein Maximum in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufweist. Bei festem Quarz tritt ein solches Maximum im allgemeinen nicht auf. Man kann jedoch bekanntlich unter ganz speziellen Bedingungen

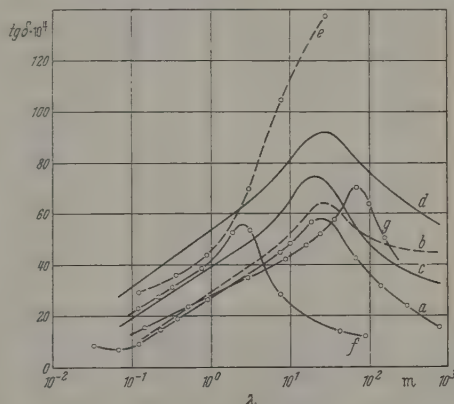


Abb. 1. Kurve a: Analysenreiner Quarzsand, bei 150° C gedarrt, Korngrößen mit maximaler Häufigkeit 0,3 mm  $\phi$ , resultierende DK  $\epsilon_{\text{res}} = 2,67$ . Kurve b: Desgl., luftfeucht, Wassergehalt 0,54%/ $\phi$ . Kurve c: Seesand, ungereinigt, bei 150° C gedarrt, Korngrößen mit maximaler Häufigkeit 0,25 mm  $\phi$ , resultierende DK  $\epsilon_{\text{res}} = 2,73$ . Kurve d: Rheinsand, bei 150° C gedarrt, Korngrößen um 0,3 mm  $\phi$ ,  $\epsilon_{\text{res}} = 2,74$ . Kurve e: Desgl., luftfeucht, Wassergehalt 2,8%/ $\phi$ . (Die Ordinatenwerte sind für diese Kurve zu verdoppeln.) Kurve f: Technisches Quarzmehl, bei 150° C gedarrt, Korngrößen um 0,03 mm  $\phi$ ,  $\epsilon_{\text{res}} = 2,56$ . Kurve g: Quarz, gekörnt, bei 150° C gedarrt, Korngrößen um 0,8 mm  $\phi$ ,  $\epsilon_{\text{res}} = 2,43$

erreichen, daß ein fester Quarz auf elektrostriktivem Wege zu mechanischen Schwingungen angeregt wird. Dazu muß ein elektrisches Wechselfeld genügend hoher Frequenz in Richtung einer der elektrischen Achsen, z.B. bei einer Quarzplatte, wirksam werden. Wie später noch gezeigt wird, ist bei den gekörnten Quarzen der gleiche Resonanzeffekt die Ursache für die hier beobachteten Erscheinungen. Dazu braucht man sich nur vorzustellen, daß die einzelnen Quarzpartikel in allen möglichen Achsenrichtungen in den Probenleitungen bzw. Zylinderkondensatoren verteilt liegen. Bei einem Teil dieser Körner werden die elektrischen Achsen freilich in die Richtung des radial gerichteten Hochfrequenzfeldes fallen, d.h. ein Teil derselben kann deshalb immer zu mechanischen Schwingungen — entweder zu Längen- oder zu Dickenschwingungen — angeregt werden, sobald Anregungsfrequenz und Resonanzfrequenz eines einzelnen Quarzkornes übereinstimmen. Man kann vermuten, daß die Zahl anregbarer Körner sogar nicht unbeträchtlich sein wird, wenn man bedenkt, daß ein Quarzkristall jeweils drei elektrische Achsen besitzt und es demnach drei Lagen gibt, in denen er mechanische Schwingungen ausführen kann. Wenn man, von dieser Annahme ausgehend, die möglichen Grundschwingungen zunächst derjenigen Korngrößen



ausrechnet, deren Häufigkeit am größten ist — es war dies z.B. bei dem hier untersuchten analysereinen Quarzsand für Dicken von etwa 0,3 mm der Fall —, so ergibt sich, daß deren tiefste Anregungsfrequenzen in das Gebiet von  $\lambda \approx 30$  m fallen müssen (s. Abb. 1, Kurve a). Das deckt sich also recht gut

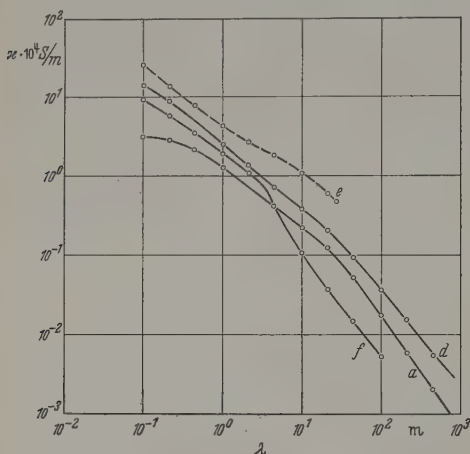


Abb. 2. Kurven der Leitfähigkeit, umgerechnet für einige Materialien der Abb. 1

mit der Messung. Wenn obige Vermutungen richtig sind, so muß sich die Lage des  $\text{tg} \delta$ -Maximums durch die Korngröße beeinflussen lassen. Auch das konnte experimentell bestätigt werden, indem einmal die  $\text{tg} \delta$ -Kurve von technischen Quarzmehl aufgenommen

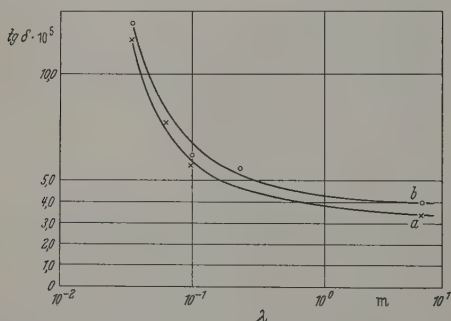


Abb. 3. Verlustfaktor von amorphem gekörnten  $\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Korngrößen um 0,2 mm  $\varnothing$  (Hersteller: Firma Heraeus, Hanau). Kurve a: Bei 150° C gedarrt. Kurve b: Luftfeucht

wurde — maximale Häufigkeit der größten Körner mit etwa 0,03 mm mittlerem Durchmesser — (s. Abb. 1, Kurve f) und zum weiteren Vergleich schließlich noch dieselbe Kurve für gekörnten Quarz mit entsprechenden Abmessungen um 0,8 mm (s. Abb. 1, Kurve g). Man erkennt deutlich die Verschiebung des  $\text{tg} \delta$ -Maximums in die Gegend von  $\lambda \approx 3$  m bzw.  $\lambda \approx 80$  m. Die entsprechenden Kurven der Leitfähigkeiten sind für einige der hier untersuchten Sande in Abb. 2 dargestellt<sup>1</sup>.

Daß in den hier vorliegenden Fällen keine diskreten Resonanzfrequenzen auftreten, wie dies z.B. bei einem Steuerquarz der Fall ist, sondern sich kontinuierlich verlaufende Kurven für jede Quarzsorte ergeben, hat seinen Grund darin, daß die schwingenden

Partikel unter der Wirkung des Fülldruckes ein sehr starke Dämpfung durch mechanische Reibung erfahren. Die gemessene Kurve entsteht gewissermaßen aus einer Überlagerung der Resonanzkurven einer großen Zahl von stark gedämpften linearen Massenschwingern.

Frequenzkurven der Leitfähigkeit bzw. des Verlustfaktors der Art, wie sie bei den untersuchten hexagonalen Quarzsanden gemessen wurden, lassen den ersten Blick auch den Gedanken aufkommen, daß es sich hier möglicherweise um den Effekt einer anomalen Dispersion handeln könnte. Eine Prüfung dieser Frage auf Grund einer Messung des Frequenzganges der DK müßte jedoch recht fragwürdig erscheinen, weil die gegebenenfalls zu erwartenden Wertänderungen etwa von gleicher Größe wären, wie die Meßfehler, die bei diesen Messungen — bedingt durch Übergänge zu den verschiedenen Resonanzformen — auftreten. Die angewandte Methode erlaubt es zwar, die DK aus einer Einzelmessung sehr genau ( $< 1\%$ ) zu bestimmen. In dem sehr großen Wellenlängenbereich lassen sich aber die DK-Werte vergleichsweise kaum genauer als etwa 2% messen.

Zur Prüfung oben angeführter Frage lag es daher zunächst nahe, an Stelle von hexagonalem Quarz auch andere Kristallformen, wie z.B. die rhombische  $\alpha$ -Form von Tridymit oder die  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Formen von Cristobalit oder auch von amorphem  $\text{SiO}_2$  zu untersuchen. Der Einfachheit halber wurde der Frequenzgang von amorphem gekörnten  $\text{SiO}_2$  gemessen, Korngrößen mit maximaler Häufigkeit  $\approx 0,4$  m mittlerer Durchmesser s. Abb. 3. Der Meßpunkt bei  $\lambda = 3,5$  cm wurde durch Verwendung einer speziellen Hohlraumresonatoranordnung<sup>3</sup> (Anregung in der  $H_{10}$ -Resonanz) nach [6] erhalten.

Im Gegensatz zu den hexagonalen Quarzsanden zeigen die nunmehr erhaltenen Kurven ein monoton Ansteigen des Verlustfaktors mit zunehmender Frequenz, sie weisen aber in dem untersuchten Bereich kein Maximum auf, wie dies im Falle des Vorhandenseins einer Dispersion im elektrischen Gebiet aufzutreten müßte. Versuche mit verschiedenen Korngrößen ergaben überdies genau denselben Verlauf.

Ob die  $\text{tg} \delta$ -Kurven unterhalb  $\lambda = 3$  cm ein Maximum zustreben, konnte mit den vorhandenen Mitteln nicht geklärt werden. Ein solches Verhalten wäre den bisherigen Ergebnissen nach an sich denkbar, wenn man sich vergegenwärtigt, daß bei „Glasern“ im Laufe der Zeit Rekristallisationen (zur hexagonalen Form hin) stattfinden. Solche hexagonalen Kristallbezirke könnten ihrer kleinen Abmessung wegen die Ursache für eine Verlagerung des  $\text{tg} \delta$ -Maximums nach sehr hohen Frequenzen hin sein.

Nach Messungen von v. HIPPEL [7], der dieselben zügliche Untersuchungen von „fused quartz“ fester Form in einem Bereich von  $f = 1 \cdot 10^2$  Hz bis  $f = 2,5 \cdot 10^{10}$  Hz durchgeführt hat, erscheint dies doch wenig wahrscheinlich, da die dort erhaltenen Kurven ihrem Verlauf nach in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen sind. An den ersten Blick erscheint es zunächst merkwürd-

<sup>2</sup> Hersteller Firma Heraeus, Hanau.

<sup>3</sup> Abmessungen des gefüllten Hohlraumes: Durchmesser  $D = 50,4$  mm; Höhe  $h = 27,9$  mm; Hohlrohrwellenlänge  $\lambda = 27,93$  mm.

<sup>1</sup> Umgerechnet nach der klassischen Beziehung:  $\kappa = \omega \epsilon \text{tg} \delta$ .

Die hier erhaltenen Meßwerte auch in quantitativer Hinsicht mit den Hippelschen Ergebnissen übereinstimmen, obwohl das gekörnte Material das je-  
we Resonatorvolumen nur zu etwa 65% anfüllt.  
ist, wenn man von möglichen Unterschiedlichen  
in den Ausgangsprodukten absieht, in der  
Tatsache darauf zurückzuführen, daß das gekörnte  
Material seiner erheblich größeren Oberfläche ent-  
sprechend wesentlich mehr Adsorptionswasser ent-  
hält als die feste Substanz gleichen Volumens.

Schließlich konnte noch durch einen Temperatur-  
vergleich nachgewiesen werden, daß die DK der hier  
untersuchten Quarz-Luftgemische in der Tat eine  
Konstante ist und Dispersionseffekte somit auszu-  
schließen sind. Zu diesem Zweck wurde die DK des  
erwähnten technischen Quarzmehles, dessen  
Maximum bei etwa  $\lambda = 3$  m liegt, in einem Ko-  
resonator in Abhängigkeit von der Temperatur  
gemessen. Die Länge des Resonators war dabei so  
gewählt, daß in der Nähe einer „scheinbaren“ Dis-  
sonanzstelle, hier etwa bei  $\lambda \approx 1$  m, Resonanzab-  
nahme eintrat. Im Falle des Vorhandenseins von  
Adsorptionseffekten müßte dann bei Steigerung der  
Temperatur eine Zunahme der DK festzustellen sein.  
Tatsächlich wurden aber folgende Werte erhalten:

bei 24° C:  $\epsilon_{\text{res}} = 2,5562$ ,  
bei 200° C:  $\epsilon_{\text{res}} = 2,5568$ .

Das Ergebnis zeigt, ist  $\epsilon_{\text{res}}$  innerhalb der Fehler-  
grenzen konstant, wie dies den bisherigen Unter-  
suchungsergebnissen nach auch zu erwarten war.  
Es dürfte hiermit hinreichend erwiesen sein, daß  
Maxima in den Frequenzkurven von gewöhnlichen  
Quarzsanden in der Tat auf das gleiche elektrostrik-  
tionäre Resonanzphänomen, wie es von hexagonal  
anisotropen Quarzen her bekannt ist, zurück-  
zuführen sind.

Mit Abb. 4 sei schließlich noch die Frequenzab-  
hängigkeit der Leitfähigkeit einer weiteren Sauerstoff-  
bindung des Siliziums mitgeteilt, nämlich von  
Silikagel. Das Material stand zufällig als Granulat  
mit Korngrößen von etwa 1 mm zur Verfügung und  
deshalb nebenbei untersucht worden. Die Messung  
allerdings nur in gedarrtem Zustand (150° C)  
durchgeführt, weil die normale Wasseraufnahme von Sil-  
kagel schon bei Zimmertemperatur so erheblich ist,  
daß das Resonanzverfahren versagt. Auf Grund der  
X-ray-Strukturanalyse des Materials sind Re-  
sonanzeffekte in dehydriertem Zustand nicht zu  
erwarten. (Die bei wasserhaltigem Silikagel vorhan-  
denen dielektrischen Dispersion im niederfrequenten  
Bereich ist bekannt [8], sie ist hier jedoch nicht von  
Interesse.)

Bei sehr hohen Frequenzen (in der Umgebung von  
100 MHz) haben LE BOT und LE MONTAGNER [9]  
an der gleichen Substanz eine starke Absorption  
beobachtet, die nach diesen Messungen ebenfalls auf  
adsorbiertes Wasser zurückzuführen ist. Auffallend  
ist dabei jedoch, daß das Maximum in den Absorp-  
tionskurven sowohl in normalem (Zimmertemperatur  
 $\approx 26\%$  Wassergehalt) als auch in dehydriertem  
Zustand auftritt.

Die vorliegenden Meßergebnisse zeigen, ist  
eine starke Zunahme der Leitfähigkeit mit der  
Frequenz zu erkennen. Die Messungen von LE BOT

und LE MONTAGNER konnten jedoch deshalb nicht  
bestätigt werden, weil hierzu wenigstens noch ein  
Meßpunkt bei einer Wellenlänge von etwa 2 cm not-  
wendig gewesen wäre. Eine entsprechende Meßmög-  
lichkeit bestand aber zur Zeit dieser Untersuchungen  
nicht. Die Leitfähigkeit steigt zwar, wie Abb. 4 zeigt,  
mit der Frequenz an, sie läßt aber keine Tendenz  
erkennen, aus der man auf das Vorhandensein eines  
Maximums schließen könnte. Auch die Konstanz des  
DK-Wertes, der im ganzen Bereich zu  $\epsilon_{\text{res}} = 1,74$   
(bzw.  $\epsilon_{\text{res}} = 1,746$  bei  $\lambda \approx 3$  cm) ermittelt wurde, gibt  
zu einigen Bedenken Anlaß.

#### 5. Der Einfluß von adsorbiertem Wasser auf Leitfähigkeit und DK

Man beobachtet weiter, daß sich die  $\text{tg } \delta$ - bzw.  
 $\alpha$ -Werte von lufttrockenen gegenüber gedarrten Quarz-  
sanden bei kürzeren Wellen nur wenig unterscheiden

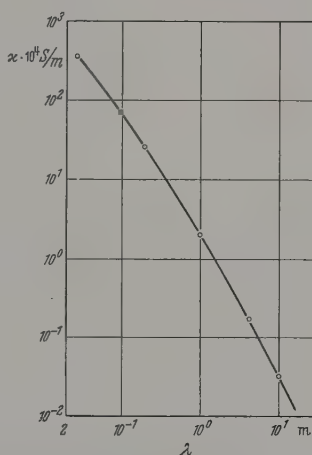


Abb. 4. Leitfähigkeit von Silikagel, Granulat, in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Material bei 150° C gedarrt, Korngrößen um 1 mm  $\phi$ ,  $\epsilon_{\text{res}} = 1,74$ . (Der Meßwert bei  $\lambda = 3,3$  cm wurde mit einer Meßleitung der Firma Hewlett-Packard gemessen)

dagegen stark im Langwellengebiet. Hier greifen  
offenbar zwei Vorgänge ineinander, nämlich einmal  
der besprochene Resonanzeffekt und schließlich der  
Einfluß der Feuchtigkeit: dem Frequenzgang der  
Volumenleitfähigkeit der Quarzsubstanz ist noch der-  
jenige der Oberflächenleitfähigkeit von adsorbiertem  
Wasser überlagert. Bis in die Gegend von  $\lambda \approx 10$  m  
spielt der Wassereinfluß (geringe Wassermengen vor-  
ausgesetzt) praktisch keine Rolle, wohl aber in zu-  
nehmendem Maße bei längeren Wellen, wie dies aus  
einem Vergleich der Kurven *a* und *b* der Abb. 1 bzw.  
deutlicher noch bei den Kurven *d* und *e* für Rheinsand  
hervorgeht. Das hat seinen Grund darin, daß die  
Leitfähigkeit von Wasser in weiten Grenzen konstant  
d.h.  $\text{tg } \delta$  der Wellenlänge proportional ist und somit  
die  $\text{tg } \delta$ -Zunahme erst bei längeren Wellen in Erschei-  
nung tritt.

Aus den gemessenen Kurven kann unter anderem  
auch das von STRUTT [10] für feuchten Sand nach-  
gewiesene Verhalten bezüglich der Frequenzabhängig-  
keit der Leitfähigkeit erklärt werden. Die Leitfähig-  
keit nimmt danach im Gebiet zwischen  $\lambda \approx 10$  m  
und 1 m auf etwa  $\frac{1}{10}$  des Wertes bei  $\lambda = 10$  m ab.  
Das entspricht etwa dem Verlauf, wie er hier für



luftfeuchten Rheinsand (s. Abb. 1, Kurve e) festgestellt worden ist.

Es sei noch erwähnt, daß der Wassergehalt der untersuchten Sande in luftfeuchtem Zustand nur etwa  $\frac{1}{2}$  bis einige Promille des Gesamtgewichtes einer Leitungsfüllung beträgt. Trotzdem wird bereits durch derart geringe Wassermengen der Kurvencharakter so weitgehend verändert, daß das Maximum in den  $\text{tg } \delta$ -Kurven kaum noch oder überhaupt nicht mehr in Erscheinung tritt.

Wird schließlich dem Quarz-Luftgemisch nur wenig Wasser zusätzlich beigelegt, so nimmt  $\text{tg } \delta$  bis zu einem Wassergehalt von

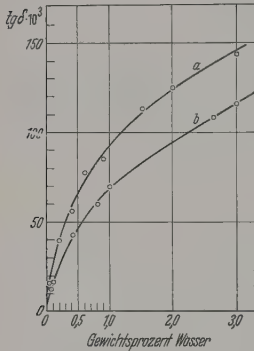


Abb. 5. Verlustfaktor von Rheinsand (Kurve a) bzw. Seesand (Kurve b) in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit

$\approx 1\%$  zunächst sehr rasch zu, s. Abb. 5. Bei noch größeren Feuchtigkeitsmengen verlaufen die Kurven dann wieder flacher, doch sind diese Verhältnisse kaum noch von Interesse, weil die Sand-Wassergemische über längere Zeiträume nicht mehr als homogene Mischungen angesehen werden können. In Abhängigkeit von der Frequenz zeigen die Verlustfaktorkurven bereits bei einem Wassergehalt von etwa 2% praktisch einen

Verlauf, wie er für freies Wasser selbst beobachtet wird, nämlich ein Absinken proportional  $1/\omega$ .

Es sei in diesem Zusammenhang noch erwähnt, daß die resultierende DK der untersuchten Sande mit zunehmendem Wassergehalt — in dem kleinen Bereich zwischen etwa 0,1% bis 1% — nahezu geradlinig, darüber hinaus aber, wie zu erwarten, mit zunehmender Feuchtigkeit stärker als linear ansteigt, s. Abb. 6.

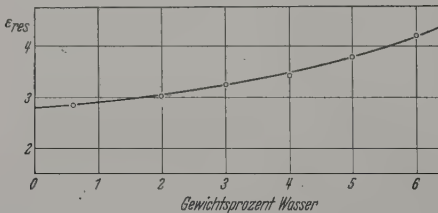


Abb. 6. Resultierende DK von analysenreinem Quarzsand, Korngrößen zwischen 0,4 und 0,15 mm  $\phi$ , in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit

Für das gedarrte Material (reiner Quarzsand) beträgt die resultierende DK  $\epsilon_{\text{res}} = 2,67$ . Beim Übergang in den luftfeuchten Zustand (d. h. bei  $\approx 5,49/100$   $\text{H}_2\text{O}$  im Beispiel für reinen Quarzsand) wächst die DK um etwa  $4,59/100$  an. Das ist nicht derselbe Wert, den man aus dem näherungsweise geradlinigen Anstieg der Kurve in Abb. 6 errechnet, sondern ein wesentlich kleinerer, etwa  $\frac{1}{10}$  davon.

Ähnliche Beobachtungen über den Feuchtigkeitseinfluß auf die DK sind auch von anderen Verfassern an verschiedenen Materialien gemacht worden. So wurde z. B. von CUNLIFFE und HOUGH [11] der Einfluß dünner Wasserschichten auf die DK von Glimmer untersucht. Es wurde dabei unter anderem gefunden, daß die DK-Werte entsprechend dünner Wasserfilme

(5  $\mu$  und darunter) erheblich kleiner sind als der freies Wasser bekannte Wert. Auch bei größeren Wassergehalten wird nach [11] bei einem derartigen Mischdielektrikum der Wert  $\epsilon = 60$  nicht überschritten.

Bei den Untersuchungen nach [11] ist weiter beachtet worden, daß die DK des Glimmer-Wassermisches keine Frequenzabhängigkeit aufweist —, obwohl auch hier für Quarz-Wasser festgestellt —, obwohl zunächst zu vermuten war, daß entsprechend den Wasserschichten etwa ein ähnliches Verhalten zu erwarten wäre wie Eis.

Zu ähnlichen Ergebnissen sind auch COWNIE und PALMER [12] und [13] bei DK-Messungen von feuchtem Tonerde gelangt. Die bei einer Frequenz von 430 MHz gemessenen  $\epsilon$ -Werte bewegen sich zwischen 4,0 und 31,4, wenn der Wassergehalt von 4,1% auf 47,7% geändert wird. Bis zu Feuchtigkeiten von etwa 20% verhält sich das beigelegene Wasser wie „gebundenes“ Wasser und die DK etwa wie die von reinem Wasser. Das Verhalten einer zunächst nur geringen Zunahme der resultierenden DK bei kleineren Wassermengen ist auch aus der in Abb. 6 für reinen Quarzsand gezeigten Kurve deutlich zu erkennen. Offenbar wird die freie Orientierungsmöglichkeit der Wassermoleküle um so stärker herabgesetzt, je dünner die Schicht ist. Der Effekt der Orientierungsbehinderung wird durch den bei Quarz bekannten Mechanismus der chemisorptiven Bindung von Wasser vermutlich noch unterstützt. Erst bei größeren Feuchtigkeiten (> 20%) nähert sich dann  $\epsilon$  dem Wert von freies Wasser. Die hiermit verbundenen Fragen werden in der doch nicht mehr Gegenstand näherer Untersuchung im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

### Zusammenfassung

Es wird der Verlustfaktor bzw. die Leitfähigkeit und die resultierende DK einiger Quarzsand-Sorten in einem Bereich von  $\lambda = 3$  cm bis  $\lambda = 800$  m gemessen. Der Verlustfaktor wird aus der Halbwertsbreite durch Aufnahme der Resonanzkurve probengefüllten Resonatoren ermittelt, die DK durch Vergleich der Wellenlänge in Luft zu der im Dielektrikum. Als Resonatoren werden im Bereich von  $\lambda = 3$  cm bis  $\lambda = 15$  cm Hohlräume, bis etwa  $\lambda = 3$  m axiale Leitungsresonatoren, von  $\lambda = 3$  m bis 1 m Topfkreise und darüber hinaus Parallelschwingkreise verwendet, wobei das Meßgut in einem Zylinderkondensator untersucht wird. Es hat sich gezeigt, daß gedarrten hexagonal kristallisierenden Quarzsanden die Abhängigkeit von  $\text{tg } \delta$  mit der Frequenz ein der Korngröße abhängiges Maximum aufweist, auf mechanische Resonanzen der Quarzpartikel zurückzuführen ist. Weiter wurde festgestellt, daß für diese Materialien charakteristische Kurvenverläufe schon durch sehr geringe Wassermengen weitgehend verändert wird. So verschwindet z. B. bei Rheinsand das Maximum bereits schon bei einer Feuchtigkeit von etwa 1%, wie sie bei normaler Zimmertemperatur sorbiert wird. Nimmt die Feuchtigkeit weiter zu, so zeigen die Verlustfaktorkurven bereits bei einem Wassergehalt den bekannten Verlauf, wie er auch bei „trockenem“ Erdboden beobachtet wird.  $\text{tg } \delta$  nimmt mit der Wellenlänge monoton zu. Nicht hexagonal kristallisierende bzw. amorphe  $\text{SiO}_2$ -Sandarten zeigen den besprochenen Resonanzeffekt nicht.

n mit gekörntem amorphem  $\text{SiO}_2$  haben ergeben,  $\text{tg } \delta$  von  $\lambda = 1 \text{ m}$  bis etwa  $\lambda = 6 \text{ m}$  im gedarrten und näherungsweise konstant bleibt, wobei der Stfaktork für die gedarrte Substanz kleiner ist  $\cdot 10^{-5}$  und erst unterhalb  $1 \text{ m}$  mit zunehmender enz zunimmt. Bei  $\lambda = 3,5 \text{ cm}$  weist der Verlust- der Wert  $\text{tg } \delta = 12 \cdot 10^{-5}$  auf. Für einige der suchten Sande wurden die gemessenen  $\text{tg } \delta$  e auf die entsprechenden Leitfähigkeitswerte um- und kurvenmäßig dargestellt.

er Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für Überlassung von Geräten und Geldmitteln zur hrführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. us der Spende der Deutschen Industrie sind mir die Mittel zur Beschaffung einer Mikrowellen- enzmeßdekade überlassen worden, wofür ich an r Stelle ebenfalls meinen Dank ausspreche.

- Literatur:** [1] LÖB, E.: Hochfrequenztechn. **61**, 35 (1943). [2] SCHMELZER, CH.: Fiat Review of German Science. Bd. 16: Electronics, S. 271. Wiesbaden 1947. — [3] GUNDLACH, F.W.: Grundlagen der Höchstfrequenztechnik, S. 257. Berlin 1950. — [4] BRUGGEMANN, D.A.G.: Ann. Phys., Lpz. (5). **24**, 636 (1936). — NIESEL, W.: Ann. Phys., Lpz. (6) **10**, 336 (1952). — [5] ECKART, G.: Z. angew. Phys. **4**, 134 (1952). — [6] BLEANEY, B., I.H.N. LOUBSER and R.P. PENROSE: Proc. Phys. Soc., Lond. (II) **59**, 185 (1947). — [7] HIPPEL, A.V.: Dielectric Materials and Applications. London 1954. — [8] ROLLAND, M.T., et R. BERNARD: C. R. Acad. Sci., Paris **232**, 1098 (1951). — [9] LE BOT, J., et S. LE MONTAGNER: C. R. Acad. Sci., Paris **233**, 862, 1017 (1951). — [10] STRUTT, M.J.O.: Moderne Kurzwellenempfangstechnik, S. 35. Berlin 1939. — [11] CUNLIFFE, A., and J.M. HOUGH: Nature, Lond. **170**, 796 (1952). — [12] COWNIE, A., and L.S. PALMER: Proc. Phys. Soc., Lond. **B 65**, 295 (1952). — [13] PALMER, L.S.: Proc. Phys. Soc., Lond. **B 65**, 674 (1952).

Privatdozent Dr.-Ing. E. LÖB,  
Institut für elektrische Nachrichtentechnik  
der TH Karlsruhe

## Eine neue Methode zur Plasmaerzeugung für Ionenquellen

Von A. ZIEGLER

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 12. Dezember 1957)

s sind zahlreiche Ionenquellen bekannt, die sich esentlichen durch die Methode der Plasma- ung unterscheiden. Die bekannten Verfahren enden dazu Niederdruckentladungen, Pendel- onen oder Hochfrequenz. Aus dem Plasma wer- die Ionen durch eine negative Ziehelektrode usgezogen und durch eine enge Bohrung in der lektrode in das Hochvakuum geführt, in dem onen benötigt werden.

lle diese Anordnungen haben gemeinsam, daß Plasmaerzeugung in einem Gas mit geringem k, etwa zwischen  $10^{-2}$  bis  $10^{-5}$  Torr, stattfindet. en Fällen wird die Ionisierung durch Elektronen- bewirkt. Um eine möglichst hohe Ionisierungs- scheinlichkeit zu erreichen, müssen teilweise hohe ungen bzw. Magnetfelder angewendet werden. dem beträgt der Ionisierungsgrad selten mehr 10% und der Atomionenanteil, besonders bei erstoffplasma liegt weit unter 100%.

nachdem in dem hiesigen Laboratorium durch EELNBURG und BUSZ [1] festgestellt worden war, in einem Argonbogen zwischen Metallelektroden t bei niedrigen Spannungen und mäßigen Strom- en ein außergewöhnlich hoher Ionisierungsgrad egt, lag der Gedanke nahe, dieses Plasma für ergiebige Ionenquelle zu benutzen. Der Charakter ochdruckentladung mußte dabei erhalten bleiben, der Bogen muß in einem gewissen Mindestdruck en. Es wurde deswegen versucht, das Plasma h eine enge Bohrung in der Anodenplatte in das u einströmen zu lassen. Da dieser Vorgang dem hohen Druckgefälle mit Überschallgeschwin- eit erfolgt, ist die Durchtrittszeit kurz gegen die ombinationszeit der Ionen, bei den vorliegenden kverhältnissen etwa  $10^{-3} \text{ sec}$ , wie die durchge- ten Rechnungen zeigten. Die Geschwindigkeit Plasmastrahles wurde durch Impulsmessung mit r empfindlichen Federwaage bestimmt und betrug

bei Argon mit Normaldruck im Kathodenraum  $1900 \text{ m/sec}$ , so daß die Durchtrittszeit kürzer als  $10^{-4} \text{ sec}$  war. Sonden- und Leitfähigkeitsmessungen des Plasmas zeigten, daß in dem Plasmastrahl, der

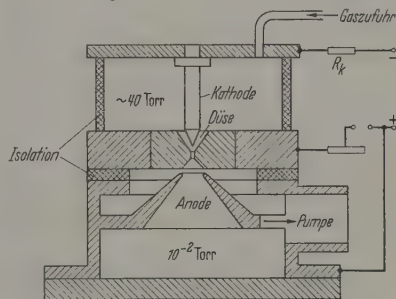


Abb. 1. Anordnung zur Erzeugung eines hochionisierten Plasmas

ins Vakuum eintrat, tatsächlich noch ein erheblicher Anteil ionisiert war. Die Elektronentemperatur wurde aus der Sondencharakteristik bestimmt und lag zwischen  $7000$  und  $8000^\circ \text{ K}$ . Das helle Leuchten des Plasmastrahles wurde auf einen metastabilen Zustand des Argons zurückgeführt, da es bei Zugabe einer geringen Menge Wasserstoffs sofort verschwand. Die Düse, welche als Lavaldüse ausgebildet war, hatte eine Länge von etwa  $5 \text{ mm}$  und im engsten Querschnitt einen Durchmesser von  $0,15 \text{ mm}$ . Das Spektrum zeigte nur unmittelbar am Düsenausgang schwache Ionenlinien, im übrigen aber nur Linien des Argons und keine des Wolframs bzw. Silbers, welche als Kathoden- und Düsenmaterial verwendet wurden. Erstaunlicherweise wurde die intensiv wassergekühlte Düse trotz der hohen Temperatur nicht zerstört.

Da für die folgenden Versuche ein scharf gebündelter Strahl nicht erwünscht war, wurde die Form der Lavaldüse verlassen und statt dessen eine Düsenform, wie sie in Abb. 1 gezeigt ist, benutzt. Die konische



Ausführung der Kathodenseite trägt erheblich zur Stabilisierung des Bogens bei. Auf der Vakuumseite wurde eine weitere ringförmige Elektrode angebracht mit der Absicht, den Bogen ganz oder teilweise durch die Düsenöffnung brennen zu lassen. Da das im Lichtbogen hochionisierte Plasma beim Durchströmen der Düse einen leitfähigen Kanal erzeugt, sollte es möglich sein, nachdem der Bogen einmal gezündet ist, die Anodenspannung plötzlich oder kontinuierlich von der Düsenplatte auf die Ringelektrode umzuschalten. Tatsächlich gelang das auch ohne große Schwierigkeiten. Wird die Stromstärke durch die Düse über einen gewissen Wert gesteigert, so setzt der Bogen an beiden Seiten der Düsenplatte an und der elektrische Strom nimmt seinen Weg über die Metallwand der Düse. Dies geschieht offenbar dann, wenn der Spannungsabfall über den Düsenkanal bei dem vorliegenden Strom größer wird als die Summe von Anoden- und Kathodenfall, welche der Bogen beim Ansetzen ausbilden muß. Es ist anzunehmen, daß, auch wenn der Bogen nicht ansetzt, ein geringer Teilbetrag des Stromes über die Wand fließt, der aber in der Größenordnung von Glimmströmen liegen muß. Die maximal erreichte Stromdichte in dem engsten Querschnitt betrug  $4 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ .

Sobald der Bogen durch die Düse brennt, leuchtet das in das Vakuum einströmende Plasma hell auf. Im Spektrum werden dann fast ausschließlich Ionenlinien gefunden. Mit einer Ziehelektrode wurden Ionen aus dem Plasma gesaugt, so daß aus der Größe der Raumladungszone und ihrer Ergiebigkeit auf die Ionenstromdichte geschlossen werden konnte. Die Messungen ergaben, daß z.B. bei 8 A gemessenem Gesamtstrom etwa 9 A durch Elektronen und 1 A durch gegen die Feldrichtung strömende Ionen gedeckt werden. Der aus diesem Wert und dem Gasverbrauch errechnete Ionisationsgrad liegt nahe bei 100%. Die Charakteristik der Entladung ist sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite fallend. Die Spannung hängt vom Abstand der Kathode bzw. der Anode von der Düse praktisch nicht ab.

Die Temperatur in der Düse wurde nach Beigabe einer geringen Menge Wasserstoff aus der Verbreiterung von  $H_\alpha$  bestimmt und liegt je nach den Bedingungen zwischen  $10000^\circ \text{C}$  und  $16000^\circ \text{C}$ , wobei unter den gegebenen Druckverhältnissen thermisches Gleichgewicht angenommen werden darf. Wegen der hohen Temperatur in der Düse darf erwartet werden, daß der Atomionenanteil ebenfalls relativ hoch liegt.

Um den Gasverbrauch herabzusetzen, wurden Versuche gemacht, den Druck in der Kathodenkammer möglichst zu senken, ohne dabei den Bogen in eine andere Entladungsform umschlagen zu lassen. Es gelang noch bis zu 20 Torr herab, den Bogen stabil

zu brennen, bei einem Gasverbrauch von  $0,05 \text{ cm}^3/\text{sec}$ . Durch zusätzliche Anwendung eines axialen Magnetfeldes kann die Entladung wahrscheinlich weiter stabilisiert und gleichzeitig kontrahiert werden. Ähnliche Versuche wie mit Argon wurden mit Wasserstoff durchgeführt und ergaben ähnliche Phänomene. In gleichen wurden erste Versuche zur Ladungstrennung durch eine Ziehelektrode durchgeführt und ergaben Ionenströme bis zu 3 mA, wobei allerdings nur ein sehr geringer Teil der angebotenen Ionen ausgenutzt werden konnte.

Bekanntlich baut sich vor der Ziehelektrode ein Potentialgefälle auf, welches auf einem um einige Tausend Volt negativen Potential gehalten wird als das Plasma, eine Raumladungszone positiver Ladung auf. Die Tiefe dieser Zone hängt im wesentlichen von der Höhe der Ziehespannung und der Ladungsdichte des Plasmas ab. Da diese — wie oben erwähnt — in unserem Plasma außerordentlich hoch ist, gelingt es nur unter großen Schwierigkeiten, eine so tiefe Raumladungszone zu schaffen, daß eine Fokussierung durch neutroneutrale optische Effekte zustande kommt, wie sie bei anderen Ionenquellen [2] bekannt ist. Demgegenüber sind in neuerer Zeit Wege gefunden worden, durch Ausnutzung von Wandeffekten in Verbindung mit magnetischen Feldern ein Potentialgefälle im Plasma nahe der Ziehelektrode aufzubauen, welches die Ladungstrennung erheblich unterstützt. Wenn es gelingen sollte, unter Ausnutzung eines ähnlichen Effektes den größten Teil der einströmenden Ionen zu extrahieren, so könnte man Ionenströme in der Größenordnung von Ampere erwarten.

### Zusammenfassung

Im Gegensatz zu den bisher bekannten Ionenquellen, bei denen die Ionen in einem Gasraum bei niedrigem Druck erzeugt werden, wurde bei der vorliegenden experimentellen Arbeit versucht, ein hochionisiertes Plasma durch eine kleine Öffnung in das Vakuum einzuschleusen. Das wurde dadurch ermöglicht, daß eine Bogenentladung durch die Düsenöffnung gebrannt wurde, durch welche das Gas zugeführt wird. Es zeigte sich, daß der Ionisationsgrad außerordentlich hoch liegt, es aber Schwierigkeiten machen, den Gasverbrauch herabzusetzen.

Die Arbeiten wurden im Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen durchgeführt.

**Literatur:** [1] BUSZ-PEUCKERT, G., u. W. FINKELNBACH, *Z. Physik* **144**, 244 (1956). — [2] REIFENSCHEWELER, *Ann. d. Phys.* **14**, 33 (1954). — [3] VEENSTRA, P. C., *J. M. MILATZ: Physica* **16**, 528 (1950).

Dr. A. ZIEGLER, Abt. Reaktorentwicklung der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

# Untersuchungen über die Quantenausbeute von Leuchtstoffen unter Berücksichtigung ihrer Anwendung bei Strahlungsmessungen im UV

Von JOACHIM-FRIEDRICH HAMMANN

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. Dezember 1957)

## Einleitung

Strahlungsmessungen benötigt man nichtselektive Empfänger, deren Empfindlichkeit in einem möglichen Bereich unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes ist. Dabei ist zwischen Energiestrom- und Quantenstromempfängern zu unterscheiden. Bei selektiven Energiestromempfängern wird der Energiestrom und bei nichtselektiven Quantenstromempfängern der Quantenstrom unabhängig von der Wellenlänge angezeigt. Da Energiestrom  $\Phi_E$  und

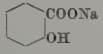
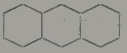
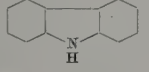

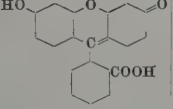
einem möglichst großen Bereich konstant, d.h. unabhängig von der Wellenlänge des zu messenden Lichtes ist.

Gemessen wird hier die relative Quantenausbeute

$$\eta = \frac{n_l}{n_a} = \frac{\Phi_{Q,l}}{\Phi_{Q,a}}, \quad (2)$$

( $n_a$  = Zahl der auffallenden Quanten,  $n_l$  = Zahl der in einen bestimmten Raumwinkel austretenden Fluoreszenzquanten). Die relative Quantenausbeute hängt

Tabelle 1. Fluoreszenzstoffe

Stoff	Konstitution	Farbe des Fluoreszenzlichtes bzw. Fluoreszenzbande in Å	Maximum der Fluoreszenzbande in Å	Flüssigkeit, die sich zur Sedimentation eignet	Lösungsmittel	Reinheitsgrad
Natrium-Salicylat		blauviolett 3800—4800	4200	Benzin (Normalbenzin, Merck-Präparat)	—	reinst Merck-Präparat
Anthracen		blau 4200—4800	4500	Benzin	—	reinst auf papierchromato- graphischem Wege gereinigt
Carbazol		blau 3900—4700		Benzin	—	reinst Merck-Präparat
Phenanthren		blau		gesättigte Lösung von Phenanthren in Äthylalkohol	—	reinst Merck-Präparat
Auerleuchtstoff SF 312	Zn S (Ag)	blau		Wasser	—	
Fluorescein		grün 5000—6000	5270	—	Wasser + Ammoniak 0,425 g NH <sub>3</sub> auf 100 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	Merck-Präparat

Quantenstrom  $\Phi_Q$  einer Quelle durch die einfache Beziehung

$$\Phi_Q = \lambda \Phi_E \quad (1)$$

beschrieben sind, und da bei Strahlungsmessungen fast eine definierte Wellenlänge vorliegt, ist es prinzipiell gleichgültig, welche Empfängerart man benutzt. Jedoch weisen Quantenstromempfänger gegenüber herkömmlichen — thermisch wirksamen — Energiestromempfängern gewisse Vorteile auf, z.B. eine größere Anzeigetragheit, die zu ihrer Anwendung geeignet ist.

Die Wirkungsweise eines nichtselektiven Quantenstrommessers beruht auf der Sensibilisierung eines sekundären Photomultipliers (SEV) oder einer Photozelle mit einem Leuchtstoff, dessen Quantenausbeute in

für einen bestimmten Stoff von seinem Zustand, der geometrischen Gestalt und von dem erfaßten Raumwinkel ab, der durch die Apparatur gegeben ist.

## Leuchtstoffe — Leuchtschirme

In Tabelle 1 sind die untersuchten Leuchtstoffe mit Hinweisen auf ihre Eigenschaften aufgeführt. Da der Einfluß von geringen Verunreinigungen auf die Quantenausbeute erheblich sein kann, muß auf die größte Reinheit der Stoffe Wert gelegt werden (s. [1], S. 181). Außerdem müssen die Leuchtstoffe folgenden Bedingungen genügen:

1. Die spektrale Energieverteilung des Fluoreszenzspektrums muß unabhängig von der Wellenlänge des anregenden Lichtes sein.



2. Die Quantenausbeute muß bei gleichbleibender Oberflächen-, Richtungs- und Spektralverteilung des anregenden Lichtes unabhängig von dessen Intensität sein (Gesetz von KNOBLAUCH [2]).

Die Fluoreszenzstoffe müssen die unter 1. gekennzeichnete Bedingung erfüllen, damit man zum Nachweis des Fluoreszenzlichtes einen selektiven Empfänger

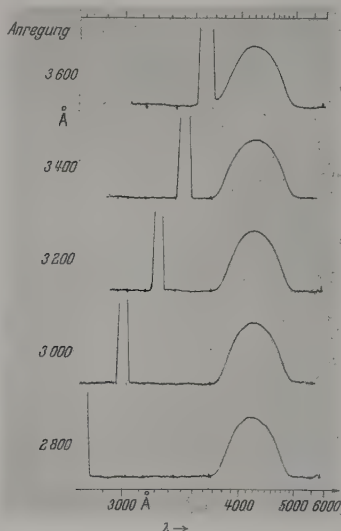


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum von Na-Salicylat (Photogramme) bei Anregung mit UV-Licht verschiedener Wellenlänge. Die schmalen Intensitätsspitzen stellen die anregende Strahlung dar

(Multiplifier) benutzen kann. Daß im allgemeinen die Leuchtstoffe die Bedingung 1. erfüllen, haben NICHOLS und MERRIT [3] nachgewiesen (nach [4b], S. 318).

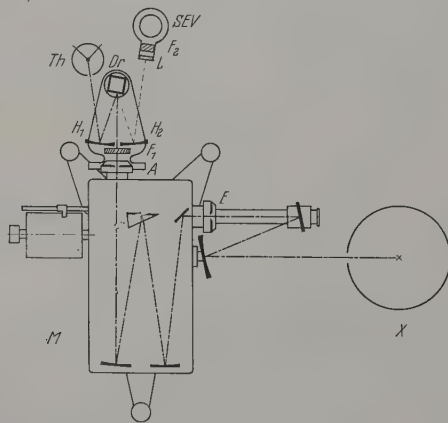


Abb. 2. Apparatur zur Messung der relativen Quantenausbeute.  $X$  Lichtquelle (Xenon-Hochdrucklampe);  $E$  Eintrittspalt und  $A$  Austrittspalt des Monochromators  $M$ ;  $H_1$ ,  $H_2$  Hohlspiegel und  $Dr$  Drehspiegel der Lichtteilung;  $Th$  Thermoelement;  $SEV$  Multiplier;  $L$  Fluoreszenzstoff in Form eines Leuchtschirmes;  $F_1$ ,  $F_2$  Lichtfilter

Für den Leuchtstoff Natriumsalicylat, dessen Eigenschaften hier hauptsächlich untersucht werden, wurde die Bedingung 1. experimentell geprüft. In Zusammenarbeit mit W. PETZOLD wurde das Fluoreszenzspektrum von Na-Salicylat für verschiedene Wellenlängen des anregenden Lichtes aufgenommen.

Mit einem registrierenden Photometer wurden Platten photometriert und dabei so normiert, daß die größte Schwärzung des Fluoreszenzspektrums denselben Wert zeigte. Die Photogramme des Fluoreszenzspektrums sind im wesentlichen deckungsgleich (Abb. 1).

Das unter 2. angeführte Gesetz von KNOBLAUCH kann in einem ziemlich großen Intensitätsbereich als gesichert angenommen werden. Es wurden deshalb keine Messungen zur Überprüfung durchgeführt.

Die Fluoreszenzstoffe, die entweder als kristalline Substanz oder in Lösung untersucht wurden, mußten für die Messung der Quantenausbeute besonders gerichtet werden. Unter einem Leuchtschirm sollte folgendes der präparierte Leuchtstoff verstanden werden.

Kristalline Substanzen wurden zur Herstellung eines Leuchtschirmes fein gepulvert (Teilchendurchmesser  $\approx 0,01$  mm) und aus einer benetzenden, möglichst wenig lösenden Flüssigkeit als dünnste Schicht auf einer Plexiglasscheibe (14 mm Durchmesser, 1 mm stark) sedimentiert. Um ein Maß für die Schichtdicke zu erhalten, wurde die Masse des Fluoreszenzstoffes pro Flächeneinheit durch Wägen ermittelt; sie wird in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  angegeben.

Für die fluoreszierenden Lösungen wurden Plexiglasschalen benutzt. Da Plexiglas unter 300 nm stark absorbiert, kann man mit diesen Küvetten Messungen bei größeren Wellenlängen durchführen. Die Charakterisierung der Lösungen geschieht durch die Angabe der Konzentration des Leuchtstoffes in  $\text{g}/\text{cm}^3$  Lösungsmittel.

Zur Messung der relativen Quantenausbeute wurden zwei Anordnungen für die Beobachtung des Fluoreszenzlichtes gewählt, um den Einfluß der Absorption des Leuchtstoffes auf die Ausbeute abschätzen zu können. Bei der Beobachtung von vorn (V-Beobachtung) fällt das anregende Licht in Normalenrichtung auf den Leuchtschirm; das in gleicher Richtung nach vorn gestrahlte Fluoreszenzlicht wird beobachtet. Dagegen wird bei der Beobachtung von rückwärts (R-Beobachtung) das anregende Licht unter  $\varphi = 90^\circ$  zur Leuchtschirmnormale eingestrahlt und das nach rückwärts in Normalenrichtung emittierte Fluoreszenzlicht gemessen.

Der Abstand der Leuchtschirme von der Photokathode des Multipliers RCA 931 A betrug bei V-Beobachtung 44 mm, bei R-Beobachtung 64 mm. Leuchtschirme wurden mit dem anregenden Licht auf einer Fläche  $3 \times 0,5$  mm ausgeleuchtet, wobei die Längsseite dieser Fläche der Multiplierachse parallel war. Eine Vergrößerung der ausgeleuchteten Fläche um den Faktor 4 ergab nur kleine Änderungen in der Wellenlängenabhängigkeit der relativen Ausbeute, innerhalb der Fehlergrenze lagen.

### Meßanordnung

Die Apparatur ist in Abb. 2 schematisch in der Draufsicht wiedergegeben. Das aus dem Austrittspalt des Monochromators  $M$  austretende Licht passiert die Lichtteilung. Diese besteht aus dem Drehspiegel  $Dr$  und 2 Hohlspiegeln  $H_1$  und  $H_2$ . Nach Drehung des Drehspiegels  $Dr$  bis an einen Anschlußpunkt fällt das Licht gebündelt entweder auf das Thermoelement  $Th$  oder auf den Leuchtschirm  $L$ , hinter dem

Tabelle 2. *Lichtfilter*

	Filtermaterial	Dicke mm	Durchlässigkeit > 1% > 10% > 80% bei Wellenlängen (Å)	Substanzmenge in g/100 cm <sup>2</sup> Lösungsmittel	Lösungs- mittel	Gemessen in Küvette aus	Bemerkung
1	Natriumjodid Na J	10	>2500 >2550 >2650	0,097	Wasser	Quarz	gegen Lösungsmittel gemessen
2	Salicylsäure C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> < COOH OH	10	>3450 >3530 >3700	bei 20° C gesättigte Lösung	Äthyl- alkohol	Quarz	
3	Natriumnitrit Na NO <sub>2</sub>	10	>3750 >3850 >4050	1,5	Wasser	Quarz	
4	Natriumnitrit Na NO <sub>2</sub>	10	>3930 >4000 >4130	7,5	Wasser	Quarz	
5	Natriumnitrit Na NO <sub>2</sub>	2	>3650 >3850 >4120	7,5	Wasser	Plexiglas	gegen Luft gemessen
6	Plexiglas (M 33)	0,8	>2900 >2940 >3170				
7	WG 1 Schott & Gen.	2	>3600 >3670 >3950				
8	GG 11 Schott & Gen.	2	>4500 >4750 >5070				geringe Eigen- fluoreszenz
9	BG 3 Schott & Gen.	2	>2650 >2730 >3300 >4850 >4700 >3950				

er Photomultiplier SEV befindet. Das Filter  $F_1$ , teilweise in den Strahlengang gebracht werden absorbiert das anregende Licht vollkommen, über längerwelliges Licht fast ungeschwächt durch.  $F_1$  dient dazu, durch Differenzmessung das Licht des Monochromators zu eliminieren. Je der anregenden Wellenlänge werden die Filter, Tabelle 2 angegeben sind, benutzt. Das Filter  $F_2$  dert, daß anregendes Licht, welches nicht vom stoff  $L$  absorbiert wird, den Multiplier zum echen bringt. Es ist dies ein  $\text{NaNO}_2$ -Filter (in e 2 Filter 3).

e gemessene Thermospannung  $U$  ist proportion- om auffallenden Energiestrom  $\Phi_{E,a}$  und damit onochromatische Strahlung auch proportional Quantenstrom  $\Phi_{Q,a}$ :

$$U = b \Phi_{E,a} = b \hbar \frac{c}{\lambda} \Phi_{Q,a}, \quad (3)$$

Proportionalitätsfaktor,  $\hbar$  = Plancksches Wir- quantum,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $\lambda$  = Wel- ge des anregenden Lichtes). Der gemessene tstrom  $J$  ist dem Quantenstrom der Fluoreszenz- ung  $\Phi_{Q,f}$  proportional [5]

$$J = g \Phi_{Q,f}. \quad (4)$$

) ergibt sich dann mit (3) und (4)

$$\eta = k \frac{J}{U \lambda}, \quad (5)$$

=  $b c \hbar / g$  = konst. ist.

ative Quantenausbeute  $\eta$  ist also dem meßbaren ck  $J/U \lambda$  proportional.

ke der Anwendung der Leuchtstoffe ist die Ab- keit der relativen Quantenausbeute von der llänge des anregenden Lichtes von Interesse. ch ein Bild dieser Abhängigkeit zu machen,

genügt es, die in einer willkürlichen Einheit gemesse- nen Werte des Ausdruckes  $J/U \lambda$  über der Wellen- länge  $\lambda$  des anregenden Lichtes aufzutragen. Zur Bestimmung des absoluten Wertes von  $\eta$  kann  $k$  experimentell ermittelt werden.

### Meßergebnisse und Diskussion

An Natriumsalicylat-Leuchtschirmen wurde die relative Quantenausbeute  $\eta$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung für Schicht- dicken zwischen 0,2 und 3 mg/cm<sup>2</sup> sowohl bei V-Beob- achtung als auch bei R-Beobachtung gemessen. In Abb. 3 sind für jede Beobachtungsanordnung je zwei charakteristische Kurven (Schichtdicken 0,2 und 1,6 mg/cm<sup>2</sup>) wiedergegeben. Die Ordinaten-Einheit wurde für jede Kurve willkürlich so gewählt, daß der Mittelwert des horizontalen Kurventeiles 100 Ein- heiten entspricht. Die bei V-Beobachtung gewonnenen Kurven (vgl. Abb. 3a) zeigen einen von der Schicht- dicke abhängigen Verlauf der Ausbeute mit der an- regenden Wellenlänge, während die bei R-Beobach- tung erhaltenen Ausbeutekurven (vgl. Abb. 3b) für  $\lambda \leq 3300 \text{ Å}$  fast konstante Quantenausbeute unab- hängig von der Schichtdicke aufweisen.

Es wurde vermutet, daß durch Zusammenwirken der Leuchtschirmabsorptionseigenschaften für das anregende Licht und für das Fluoreszenzlicht (Re- absorption) die Meßergebnisse erklärt werden könnten.

Absorptionsmessungen an einem polykristallinen Na-Salicylat-Leuchtschirm mit UV-Licht verschiede- ner Wellenlänge zeigten, daß die Absorption für  $\lambda = 2700 \text{ Å}$  und  $\lambda = 3500 \text{ Å}$  (Absorptionskante des Na- Salicylats) geringer ist als für dazwischen liegende Wellenlängen. Die bei denselben Wellenlängen lie- genden Maxima der Ausbeutekurven bei V-Beob- achtung für Schirme größerer Dicke (z. B. 1,6 mg/cm<sup>2</sup>)



können an Hand der Absorptionsmessungen folgendermaßen erklärt werden: Anregendes Licht der genannten Wellenlängen dringt wegen der geringeren Absorption tiefer in den Leuchtschirm ein; dadurch ist die Reabsorption des Fluoreszenzlichtes geringer, was die Messung einer höheren Ausbeute zur Folge hat.

Mit dieser einfachen Darstellung lassen sich aber nicht die Ausbeutekurven bei R-Beobachtung (z.B. kein merklicher Einfluß der Absorptionsänderung bei 2700 Å) und die für geringe Schichtdicken bei V-Beobachtung erhaltenen Kurven erklären.

Im folgenden soll eine genauere Beschreibung der Verhältnisse erfolgen, die bei V- und R-Beobachtung

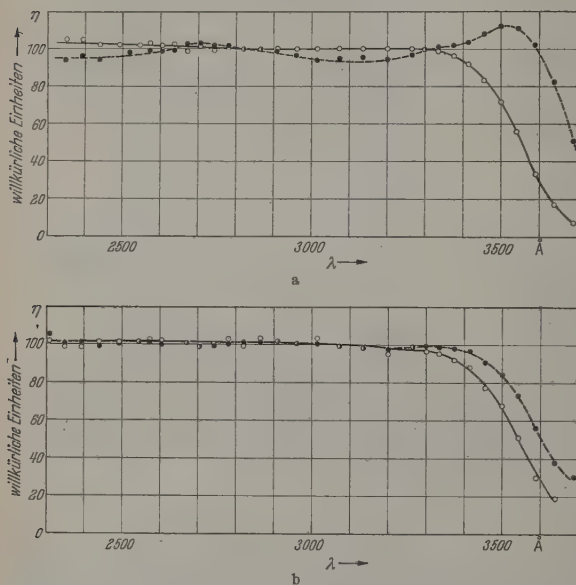


Abb. 3a u. b. Relative Quantenausbeute von Na-Salicylat-Schirmen in Abhängigkeit von der anregenden Wellenlänge für verschiedene Schichtdicken  $d$ : a) bei V-Beobachtung; b) bei R-Beobachtung; —○—  $d=0,2 \text{ mg/cm}^2$ , —●—  $d=1,6 \text{ mg/cm}^2$ ; ● zusammenfallende Meßpunkte

vorliegen, wenn die Absorption des Fluoreszenzlichtes im Leuchtschirm nicht vernachlässigt werden kann. Dabei soll zunächst ein homogener Leuchtschirm betrachtet werden, dessen Absorptionskonstante für anregendes Licht  $\alpha(\lambda)$  und für sein Fluoreszenzlicht  $\beta = \text{konst.}$  sei. Unter Vernachlässigung von Reflexionen an Grenzflächen und Streuung ist die Anzeige des Multipliers für ein in Normalenrichtung aus dem Leuchtschirm austretendes Fluoreszenzlichtbündel nach FÖRSTER [1] bei V-Beobachtung gegeben durch:

$$J_V(\alpha) = \frac{K_V \alpha e^{-\beta d}}{\alpha - \beta} (1 - e^{-(\alpha - \beta)d}) \quad (6)$$

und bei R-Beobachtung (Einfall der anregenden Strahlung unter dem Winkel  $\varphi$ ) durch:

$$J_R(\alpha) = \frac{K_R \alpha}{\alpha + \beta \cos \varphi} \left( 1 - e^{-\left(\frac{\alpha}{\cos \varphi} + \beta\right)d} \right), \quad (7)$$

( $K_V, K_R$  = Proportionalitätsfaktor für V-, R-Beobachtung;  $d$  = Schichtdicke des Leuchtschirmes).

Setzt man für den Leuchtstoff konstante innere Quantenausbeute voraus und wird durch Variation der Wellenlänge der anregenden Strahlung die Ab-

sorptionskonstante  $\alpha$  um  $-\Delta\alpha$  verändert, so ergibt sich die Änderung der relativen Quantenausbeute V-Beobachtung zu:

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\Delta\eta}{\eta} \right)_V &= \frac{J_V(\alpha - \Delta\alpha) - J_V(\alpha)}{J_V(\alpha)} \\ &= \frac{(\alpha - \Delta\alpha)(\alpha - \beta)}{(\alpha - \Delta\alpha - \beta)\alpha} \cdot \frac{1 - e^{-(\alpha - \Delta\alpha - \beta)d}}{1 - e^{-(\alpha - \beta)d}} - 1 \end{aligned} \right\}$$

und für R-Beobachtung entsprechend.

Dieses Ergebnis kann für eine grobe Abschätzung auf einen polykristallinen Leuchtschirm übertragen werden, wenn man Absorption und Reabsorption durch die effektiven Absorptionskonstanten und  $\beta_{\text{eff}}$  beschreibt.

Für den Spezialfall<sup>1</sup>:  $\alpha_{\text{eff}} = 10 \text{ (mg/cm}^2\text{)}$ ,  $\beta_{\text{eff}} = 0,5 \alpha_{\text{eff}}$  und  $\Delta\alpha_{\text{eff}} = 0,1 \alpha_{\text{eff}}$  ist die relative Ausbeuteänderung als Funktion der Schichtdicke in Abb. 4 sowohl für V- als auch für R-Beobachtung aufgetragen. Man entnimmt Darstellung, daß

1. die Ausbeuteänderung bei V-Beobachtung vom Vorzeichen abgesehen, größer ist als bei R-Beobachtung; und daß

2. für Schichtdicken  $0,2 < d < 1$  die Ausbeuteänderung bei V-Beobachtung stark von der Schichtdicke abhängig ist, während sich für  $d > 1$  eine schichtdickenunabhängige Ausbeute

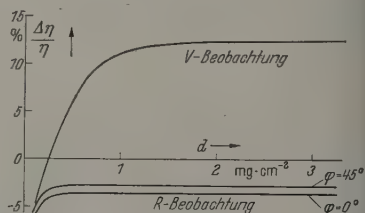


Abb. 4. Relative Ausbeuteänderung als Funktion der Schichtdicke bei V-Beobachtung und R-Beobachtung für vorgegebene Absorptionseigenschaften eines Leuchtschirmes und eine 10% Änderung der Absorptionskonstanten für die anregende Strahlung

änderung ergibt. Der Wert der Ausbeuteänderung für  $d=0,2 \text{ mg/cm}^2$  ist so gering, daß er in der Kurve der Abb. 3a nicht in Erscheinung tritt.

Die vorliegenden Ausbeutemessungen von Na-Salicylat-Schirmen bilden für größere Wellenlängen den Anschluß an die Messungen von JOHNSON, WATANABE und TOUSEY [6] und WATANABE und INN [7], die Na-Salicylat im Vakuumultraviolett von 900 bis 2300 Å bzw. 500 bis 2800 Å untersucht und in diesem Bereich konstante Quantenausbeute gefunden haben. Bei ihren Messungen wurde ein Kolben eines Multipliers mit einer Na-Salicylat-Schicht bestrichen. Nach Verdunstung des Lösungsmittels bildete sich eine kristalline Schicht von Na-Salicylat. Es ist anzunehmen, daß die so erhaltenen Schichtdicken vergleichbar sind mit den Schichtdicken der untersuchten Schirme geringer Dicke.

Annähernd konstante Quantenausbeute zeigte der Bereich 2300 bis 3700 Å auch ein Leuchtschirm von polykristallinem Anthracen (Abb. 5) von mittlerer

<sup>1</sup> Die Werte des Spezialfalles entsprechen etwa den Verhältnissen, wenn man die Abweichung der Ausbeute  $\eta$  bei  $\lambda = 2700 \text{ Å}$  in bezug auf die Ausbeute bei  $\lambda = 3200 \text{ Å}$  betrachtet.

(1,4 mg/cm<sup>2</sup>). Auch GALANIN und CHIZHI- [8] sowie ALENZEW [9] fanden für Anthracen Vergleich mit fluoreszierenden Lösungen kon- Quantenausbeute fast gleichbleibende Aus- . Im Gegensatz hierzu stellte WRIGHT [10] für racen-Einkristalle im Bereich 2000 bis 4000 Å hen 50 und 100 Einheiten schwankende Quanten- ute fest.

erner wurde die relative Quantenausbeute von azol, Phenanthren und Zinksulfid (Auer-Leucht- SF 312, Zn S (Ag)<sup>1</sup> gemessen, die alle in kristalliner Form vorlagen. Bei diesen men änderte sich die Ausbeute stark mit anregenden Wellenlänge. Es wurde nicht sucht, ob Absorptionseigenschaften dieser tstoffe oder Veränderungen des Fluores-pektrums bei verschiedener Anregung die che des Ergebnisses sind.

on Leuchtstofflösungen wurde nur Fluores- in alkalisch wäßriger Lösung näher unter- , weil von diesem Stoff bekannt war, daß unter bestimmten Bedingungen konstante tenausbeute aufweist. Schon WAWILOW [11] zeigte<sup>2</sup>, daß die Quantenausbeute Fluorescein-Lösungen großer Konzentra- (2 · 10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup> ≈ 6 · 10<sup>-3</sup> Mol/Liter) bei Stokes- Erregung unabhängig von der anregenden enlänge ist, wenn man das Fluoreszenzlicht bei 730 Å, also im langwelligen Teil des Fluoreszenz- rums mißt. Das bedeutet, daß bei einer Wellen- gemessen wird, für die die Reabsorption sehr ist. GOSH und SENGUPTA [11] fanden auch verdünntere Fluorescein-Lösungen (10<sup>-4</sup> Mol/Liter) bei Berücksichti- der Reabsorption konstante tenausbeute. Beide Untersuchun- wurden im Wellenlängenbereich ... 4400 Å bei wenigen Wellen- (Quecksilberlinien) durchge- . Für den Bereich > 4400 Å n von WAWILOW mehrere Meß- te vor.

Die hier beschriebenen Messungen en das Ziel, für Fluorescein eine t zu reproduzierende Anordnung zu suchen, die ante relative Quantenausbeute aufweist und die als Meßgerät eignet. Es wurde V-Beobachtung wie bei WAWILOW ein Fluorescein-Schirm der onzentration (2 · 10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup>) benutzt. Allerdings e die Schichtdicke zu 1 cm gewählt. Bei der en Konzentration der Leuchtstofflösung entstand Fluoreszenzlicht an der der anregenden Quelle wandten Oberfläche des Schirmes (Eindringtiefe 5 mm), auch wenn sich die Absorptionskonstante α anregendes Licht mit der Wellenlänge änderte. h die große Konzentration lag also die Fluores- ichtquelle in bezug auf die Photokathode geo- isch immer fest. In jedem Fall mußte das reszenzlicht nun etwa 1 cm der Fluorescein- ng, die wie ein Rotfilter wirkte, durchdringen. die Photokathode des Multipliers traf deshalb der rote Anteil des Fluoreszenzlichtes, für den Absorptionskonstante β wesentlich geringer war

Vgl. ALENZEW [9].

Vgl. auch Messung von ALENZEW [9], die mit der von ILOW sehr gut übereinstimmt.

f. angew. Physik. Bd. 10

als α. Diese Filterung bewirkte also, daß die Reab- sorption für das auf die Photokathode treffende Fluoreszenzlicht in dem Bereich, in dem es entstand, praktisch Null wurde und somit eine Änderung von α keine Änderung der Reabsorption und damit keine Anzeigeänderung hervorrief.

Dem entsprechend ergibt sich auch, wenn man bedenkt, daß für diese Anordnung wegen der großen Konzentration (α - Δα) d ≫ 1, α d ≫ 1 und β ≪ (α - Δα), β ≪ α ist (wegen der mit der großen Schichtdicke

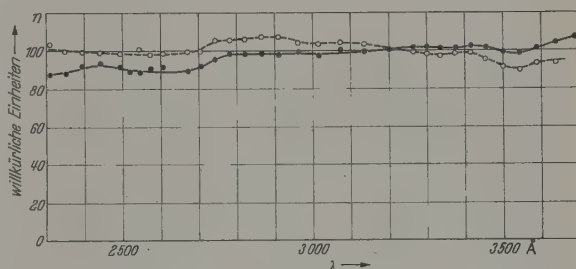


Abb. 5. Relative Quantenausbeute eines Anthracen-Schirmes ( $d = 1,4 \text{ mg je cm}^2$ ) in Abhängigkeit von der anregenden Wellenlänge bei V-Beobachtung —●— und bei R-Beobachtung ---○---

verbundenen selektiven Absorption des Fluoreszenz- spektrums), aus Gl. (8)

$$\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)_V \rightarrow 0.$$

Auf diese Weise erhält man, allerdings unter erheb- licher Empfindlichkeitseinbuße (da 1. nur ein sehr

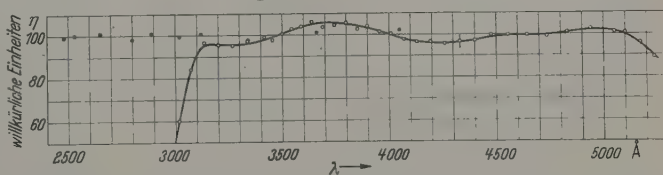


Abb. 6. Relative Quantenausbeute einer Fluorescein-Lösung ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ g je cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ) in Ab- hängigkeit von der anregenden Wellenlänge bei V-Beobachtung: ● Werte nach Messungen von FUCHSLOCHER und GLASER [12]; ○ Eigene Messungen. Bei  $\lambda = 4330 \text{ Å}$  ist die Fehlergrenze  $\pm 3\%$  eingezeichnet. Der Abfall bei  $3000 \text{ Å}$  ist durch die Absorption der benutzten Plexigalküvette gegeben

kleiner Teil des Fluoreszenzlichtes ausgenutzt wird und 2. Konzentrationslöschung auftritt) konstante Quantenausbeute über einen großen Wellenlängen- bereich (Abb. 6). Der Abfall der Ausbeute bei  $3000 \text{ Å}$  ist durch die Absorption der Plexigalküvette bedingt.

Dieses Ergebnis für Fluorescein bestätigt zwischen  $3100$  und  $4000 \text{ Å}$  die von FUCHSLOCHER und GLA- SER [12] veröffentlichten Angaben, die für einen Fluorescein-Schirm der Konzentration  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol je Liter} \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  bei genügender Schichtdicke in V-Beobachtung oder bei R-Beobachtung ( $\varphi = 50^\circ$ ) und Filterung der Fluoreszenzstrahlung mit einem Fluorescein-Filter gleicher Konzentration und  $20 \text{ mm}$  Dicke konstante Quantenausbeute im Bereich  $2500 \dots 4100 \text{ Å}$  fanden.

Die Übereinstimmung der Kurve (Abb. 6) für  $\lambda > 4400 \text{ Å}$  mit den Werten von WAWILOW ist nicht besonders gut, was durch die abweichenden Versuchs- bedingungen (nur die Konzentration der Lösung war dieselbe) erklärt werden kann.

Zu bemerken ist, daß der kleine Anstieg der Aus- beute zwischen  $3500$  und  $4000 \text{ Å}$  reell ist, da er bei



Konzentrationsverminderung größer wird. Dieser Anstieg ist auf den in diesem Gebiet besonders geringen Absorptionskoeffizienten der Fluoresceinlösung zurückzuführen. Man kann hieraus schließen, daß bei 1 cm Schichtdicke die Fluoresceinkonzentration  $2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  eine Mindestkonzentration zur Erzielung konstanter Quantenausbeute ist. Die Konzentration wesentlich zu steigern ist jedoch im Interesse einer möglichst hohen absoluten Ausbeute des Schirmes nicht vorteilhaft.

### Meßfehler

Der mittlere wahrscheinliche Fehler der angeführten Messungen beträgt für Wellenlängen  $> 2500 \text{ Å}$   $\pm 3\%$  für Wellenlängen darunter  $\pm 5\%$ . (Die kurzwellige Grenze der Meßmöglichkeit bei  $2300 \text{ Å}$  war durch die Apparatur bedingt.)

Für die Anwendung der Leuchtschirme zu Strahlungsmessungen war es wichtig zu wissen, ob eine in bezug auf die relative Quantenausbeute reproduzierbare Herstellung der Schirme möglich ist. Hierzu durchgeführte Messungen zeigten, daß sich die Ausbeutekurven nur innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen änderten. Ferner war von Interesse, die Haltbarkeit der Leuchtschirme zu kennen. Es wurde deshalb die Ausbeute eines Na-Salicylat-Leuchtschirmes während eines Jahres mehrmals gemessen. Auch die hierbei auftretenden Abweichungen lagen innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 3\%$ .

### Anzeigeträgheit

Die Anzeigeträgheit eines aus Leuchtschirm und Multiplier aufgebauten Quantenstrommessers ist durch die Trägheit des Multipliers (etwa  $10^{-8} \text{ s}$ ) und die Abklingdauer der Fluoreszenz gegeben. Diese liegt bei typischen Farbstoffen meist zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-8} \text{ s}$ , bei anderen organischen Stoffen zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-6} \text{ s}$ ; Fluorescein z.B. hat in alkalischer-wäßriger Lösung ( $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/Liter}$ ) eine Abklingdauer  $\tau = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ s}$  [1]. Die Abklingdauer von Na-Salicylat ist  $\leq 10^{-6} \text{ s}$ <sup>1</sup>. Eine genauere Angabe war wegen des begrenzten Auflösungsvermögens der verwendeten Apparatur nicht möglich.

### Zusammenfassung

Es werden Untersuchungen der Quantenausbeute von Leuchtstoffen, die in Form von Leuchtschirmen vorliegen, durchgeführt mit dem Ziel, solche Leuchtstoffe zu finden, deren Ausbeute unabhängig von der Wellenlänge des anregenden Lichtes ist (konstante Quantenausbeute) und die sich für Strahlungsmessungen, besonders im UV eignen.

<sup>1</sup> Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. H. J. KOPP.

Mit einer Apparatur, die ein Thermoelement zur Messung der anregenden Strahlung benutzt, wird die relative Quantenausbeute verschiedener Leuchtstoffe (Na-Salicylat, Anthracen, Carbazol, Phenanthren, ZnS (Ag) und Fluorescein) in Abhängigkeit von der anregenden Wellenlänge bestimmt.

Es ergibt sich, daß unter bestimmten Bedingungen die Quantenausbeute von Na-Salicylat-Schirmen zwischen  $3400 \text{ Å}$  und der durch die Apparatur gegebenen unteren Grenze  $2300 \text{ Å}$  auch konstant ist, während für den anschließenden Vakuumultraviolettbereich bis herab zu  $900 \text{ Å}$  bzw.  $500 \text{ Å}$  nach Arbeiten von JOHNSON, WATANABE und TOUSEY [6] bzw. WATANABE und INN [7] der Fall ist.

In Übereinstimmung mit Angaben von GALANIN und CHIZHIKOVA [8] und ALENZEW [9] wurde in einem Anthracen-Schirm im Bereich  $2300 \dots 3700 \text{ Å}$  von der anregenden Wellenlänge fast unabhängige Quantenausbeute gemessen. Ferner besitzt Fluorescein in Lösung unter bestimmten Bedingungen zwischen  $3100 \text{ Å}$  und  $5100 \text{ Å}$  konstante Quantenausbeute. Dieses Ergebnis stimmt mit den Messungen von FUCHSLOCHER und GLASER [12] überein, die unter sehr ähnlichen Bedingungen Fluoresceinmessungen im Bereich  $2500 \dots 4100 \text{ Å}$  untersucht haben.

Wegen der geringen Anzeigeträgheit eines Leuchtschirm mit konstanter Quantenausbeute und Photomultiplier bestehenden nichtselektiven Quantenstrommessers ist diese Empfängerart zur Messung kurzzeitiger Vorgänge besonders geeignet.

Die Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. LASSEN bin ich für die Teilnahme und für wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Auch Herrn Dr. H. GREEN dankte ich für seine Anregungen.

**Literatur:** [1] FÖRSTER, TH.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1951. — [2] KNOBLAUCH, O.: Ann. Phys. **54**, 193 (1895). — [3] NICHOLSON, E. L., and E. MERRITT: Studies in luminescence, S. 9. New York 1921. Nach [4b]. — [4] WAWILOW, S. J.: (a) Z. Physik **22**, 266 (1924). — (b) Z. Physik **42**, 311 (1927). — [5] ELLIOTT, R. W.: J. Opt. Soc. Amer. **37**, 420 (1947). — [6] JOHNSON, F. S., K. WATANABE and R. TOUSEY: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 702 (1951). — [7] WATANABE, K., and E. C. Y. INN: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 32 (1953). — [8] GALANIN, M. D., and Z. A. CHIZHIKOVA: Zh. eksper. teor. Fiz. **26**, 624 (1954). Nach Phys. Abstr. **1955**, Nr. 1717. — [9] ALENZEW, M.: Aus der Arbeit des Phys. Inst. der Akad. der Wissenschaften der Sowjetunion, Bd. 5, Moskau-Leningrad 1950. — Phys. Abstr. **1952**, Nr. 5037. — [10] WRIGHT, G. T.: Phys. Rev. **1**, 587 (1955). — Proc. Phys. Soc. Lond. B **68**, 701 (1955). — [11] GOSH, I. C., u. S. B. SENGUPTA: Z. phys. Chem., A **B 41**, 117 (1938). — [12] FUCHSLOCHER, G., u. G. GLASER: Z. Physik **138**, 363 (1954).

Dipl.-Phys. JOACHIM-FRIEDRICH HAMMANN  
Berlin-Friedenau, Fregestr. 2

## Ultrasonic Velocity and Absorption Coefficient in a Chemically Reactive Medium

By S. PARTHASARATHY and M. PANCHOLY

With 2 figures in the text

(Eingegangen am 18. Dezember 1957)

### Introduction

Velocity of propagation and the coefficient of absorption of ultrasonic waves have been determined for a number of workers [1 to 4] in liquid mixtures. In most of these cases the components are so chosen that they do not react chemically with each other. Results obtained have been used to study the propagation of sound waves in medium composed of constituents in varying proportion. In certain cases an unusual variation in velocity and absorption have been observed (e.g. absorption coefficient or velocity at intermediate concentration being higher than for either component). This kind of behaviour of a composite medium has been attributed to the

bath through the annular jacket surrounding the specimen container. For measurement of absorption coefficient the reflector was first brought close to the radiator surface and adjusted parallel to the latter. The first echo, as seen on the oscillograph screen was adjusted to a convenient height by adjusting the crystal excitation voltage. A calibrated attenuator at the receiving end was reduced in steps of 2 db and the reflector was moved suitably to restore the echo to the same height on the oscillograph screen. A number of points were thus plotted on a graph representing attenuation in db against distance of the reflector from the crystal (with corresponds to half the path length). Absorption coefficient was calculated from

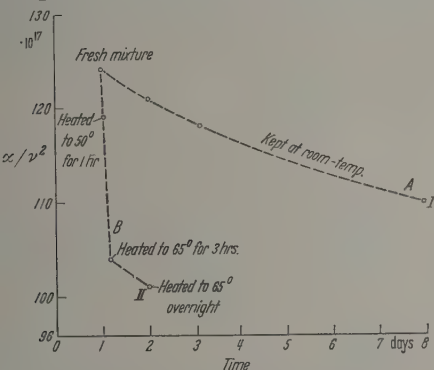


Fig. 1. Change of absorption coefficient in Ethyl Alcohol Acetic Acid mixture with the progress of chemical reaction

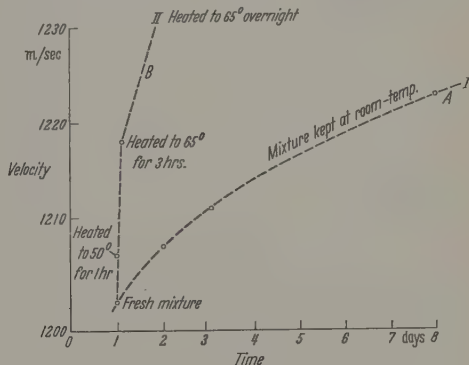


Fig. 2. Change of velocity in Ethyl Alcohol Acetic Acid mixtures with the progress of chemical reaction

formation of intermediate compounds — an effect which is most pronounced at certain concentrations. However, the propagation of ultrasonic waves in chemically reacting mixtures has not been investigated to any appreciable extent. Recent work by DUBININA and KUDRYVATSEV [5] deals with study of ultrasonic velocity in chemically reacting mixtures but the object of this study was to establish the formation of intermediate compound in the course of a chemical reaction. The observations obtained by them could confirm the anticipated effect.

However, another aspect of the investigation of ultrasonic velocity and absorption coefficient in a chemically reactive mixture may be to indicate the progress of a chemical reaction and thereby to study the rate of the chemical reaction. The present work was undertaken to establish this point in slow reactions. The reaction in equimolecular mixture of Ethyl Alcohol and Acetic Acid (without any catalyst) was chosen for this study.

### Experimental

Measurements were taken by the well-known pulse method on an apparatus set up in this laboratory. The mixture was maintained at the desired temperature by circulating water from a constant temperature

bath the value of attenuation per centimeter so observed and the frequency of oscillations. Velocity of propagation, on the other hand, was determined by bringing the reflector so close to the crystal that the outgoing pulse partly merged with the first echo. As the reflector was moved further in this region the pattern showed maxima and minima corresponding to path differences of  $\lambda/2$ . Velocity was calculated from the value of  $\lambda/2$  obtained by reading reflector positions corresponding to a large number of maxima and the frequency of oscillations.

The mixture was prepared from chemically pure glacial acetic acid and absolute alcohol distilled over anhydrous copper-sulphate taken in equimolecular proportion. The mixture was divided into two parts and investigated as under.

The first part of the mixture was introduced into the specimen container and allowed to attain a steady temperature. The first reading was taken after about half an hour. The observation was repeated on the second, third and the seventh day.

Observations on the second part of the mixture were taken as under:

1. Fresh mixture at room temperature,
2. Mixture heated to 50° C for one hour and then cooled to room temperature,



3. Mixture heated to 65° C for 3 hours and cooled to room temperature,

4. Mixture heated to 65° C for 18 hours and cooled to room temperature.

### Results

The change of absorption coefficient in the first mixture is given in Table 1. The results are indicated by Curve A in Fig. 1.

Table 1

	Observation	$\alpha/\nu^2 \times 10^{17}$
1	Fresh mixture . . . . .	124
2	Second day . . . . .	121
3	Third day . . . . .	118
4	Seventh day . . . . .	110

The changes in velocity corresponding to the above observations in the mixture which is maintained at about 30° C are given in Table 2. The results are graphically indicated by Curve A in Fig. 2.

Table 2

	Observation	Velocity m/sec
1	Fresh mixture . . . . .	1201
2	Second day . . . . .	1207
3	Third day . . . . .	1211
4	Seventh day . . . . .	1223

On the other hand the changes of absorption coefficient when the mixture is heated, are as given in Table 3 and curve B in Fig. 1.

Table 3

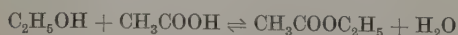
	Observation	$\alpha/\nu^2 \times 10^{17}$
1	Fresh mixture . . . . .	124
2	Heated to 50° for 1 hour . . . . .	119
3	Heated to 65° for 3 hours . . . . .	104
4	Heated to 65° overnight . . . . .	101

The corresponding changes in velocity are shown in Table 4 and Curve B in Fig. 2.

Table 4

	Observation	v m/sec
1	Fresh mixture . . . . .	1201
2	Heated to 50° for 1 hour . . . . .	1206
3	Heated to 65° for 3 hours . . . . .	1218
4	Heated to 65° overnight . . . . .	1233

The reaction in question is chemically represented by the equation



The reaction is reversible, the point of equilibrium being different for different temperatures. It is also known that without a catalyst the above reaction proceeds slowly. The ultrasonic pulses used are of

extremely short duration and low repetition rate, so that any effect of ultrasonic energy on the reaction if any may be negligible. Since the reaction is reversible it attains an equilibrium depending on the relative concentration of the constituents and the temperature. This reaction has been studied in detail for various concentrations and different catalysts, the progress of the reaction being determined by chemical estimation. In the present case the chemical analysis is replaced by measurement of ultrasonic velocity and absorption coefficient. From the results it is observed that if the mixture is maintained at a constant temperature the reaction proceeds at a comparatively faster pace to start with and then gradually slows down. The absorption coefficient steadily decreases as the reaction proceeds from left to right while for the corresponding change the velocity steadily increases. This can be explained on the basis of consumption of highly absorbing acetic acid and the formation of high velocity water medium.

However, when the mixture is heated to a high temperature and cooled again, it is observed that the equilibrium point is not restored to the original value. It is possible that if the mixture is maintained at the lower temperature for a long time it may regain its original equilibrium point.

### Conclusion

In a mixture of acetic and ethyl alcohol the ultrasonic absorption coefficient and velocity are dependent on the relative proportion of the original constituents and the end products. The observations can therefore be taken as a measure of the progress of the reaction.

If the mixture is heated to a high temperature for a short duration the balance point shifts rapidly but on cooling it is not restored to the original value. It is presumed that the mixture would regain its original point of equilibrium if left at the lower temperature for a length of time.

This new method can be utilised to study reaction rates and the influence of various catalysts without resorts to chemical analysis at every stage.

Further work on the study of the above reaction and the application of the method to other reactions is in progress.

### Abstract

Ultrasonic velocity and absorption coefficient have been measured in an equimolecular mixture of Acetic Acid and Ethyl Alcohol at different intervals over a period of time. It is shown that the observations indicate the progress of the reaction without disturbing it. Possibility of using this method for study of reaction rates is discussed.

**References:** [1] WILLARD, G. W.: J. Acoust. Soc. Amer. **12**, 438 (1941). — [2] WILLS, F. H.: J. Acoust. Soc. Amer. **1**, 242 (1947). — [3] BURTON, C. J.: J. Acoust. Soc. Amer. **2**, 186 (1948). — [4] SETTE, D.: J. Acoust. Soc. Amer. **23**, 3 (1951). — [5] DUBINNA, E. F., and B. B. KUDRYATSEV: Z. Fiz. Khim. **29**, 677 (1955).

Dr. S. PARTHASARATHY, National Physical Laboratory of India, New Delhi

# Spektroskopie im fernen Ultrarot durch Interferenz-Modulation

VON LUDWIG GENZEL und REINHART WEBER

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 12. Februar 1958)

## Einleitung

Im vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> haben wir das Prinzip der Interferenz-Modulation für Zweistrahlinterferenzen theoretisch behandelt. Die vorliegende Arbeit beschreibt eine Realisierung dieses Prinzips in einer Methode der Spektralzerlegung für das fernen Ultrarot, und zwar auf der Basis des Laminar-M.<sup>2</sup> (vgl. Arbeit I, Abb. 1).

Der Grundgedanke war der, daß man bei einem Interferometer den Gangunterschied  $\gamma$  der beiden interferenz gelangenden Bündel periodisch in der Zeit variiert. Für eine gegebene Wellenlänge  $\lambda$  ergibt sich dann am Interferenzort eine mehr oder weniger modulierte Intensitäts-Modulation, die wiederum in Abhängigkeit mit der Grundfrequenz  $f_0$  der Gangunterschiedsvariation ist und die nun durch einen dem Empfänger nachgeschalteten Bandpaßverstärker einer Art von Fourier-Analyse unterworfen wird. Dies geschieht z.B. so, daß dieser Verstärker eine auf ein ganzzahliges Vielfaches  $n f_0$  der Grundfrequenz  $f_0$  abgestimmt wird.

Bei einem solchen I.M. nun ein Kontinuum von Wellenlängen angeboten, so ergibt sich, daß für feststehende Abstimmfrequenz  $n f_0$  des Verstärkers eine selektive Filterwirkung bezüglich des  $\lambda$ -Kontinuums entsteht, die um so ausgeprägter den Charakter einer Spektralzerlegung annimmt, je größer die Modulationsfrequenz gewählt ist, und daß sogar für beliebig große spektrale Breiten des ausgefilterten optischen Bereiches beliebig eingegrenzt werden kann.

Besonderheit dieses Prinzips einer spektralen Zerlegung liegt darin, daß in gewisser Weise den verschiedenen Wellenlängen verschiedene Modulationsfrequenzen zugeordnet werden, und daß damit die selektive Filterung sozusagen durch eine elektrische Modulation im NF-Gebiet ersetzt wird.

## Theoretische Betrachtungen

Im Verständnis der Wirkungsweise des im Abschnitt beschriebenen I.M. soll hier etwas näher auf die Theorie dieses Instrumentes eingegangen werden, wobei auch die wesentlichen Ergebnisse aus Arbeit I in den folgenden Punkten 1 bis 4 nochmals zusammengestellt seien. Bezüglich einer ausführlichen Begründung und Ableitung der Formeln in Arbeit I verwiesen. Die Punkte 5 bis 8 ziehen die Folgerungen aus diesen Grundlagen hinsichtlich des beschreibenden I.M.-Spektrographen.

Es werde angenommen, der Gangunterschied  $\gamma$  werde periodisch zwischen dem Wert  $\gamma = 0$  und einem Maximalwert  $\gamma_{\max}$  und zwar derart, daß innerhalb

halb jeweils einer Halbperiode  $T_0/2$  ( $T_0 = 1/f_0$ ) die Gangunterschiedsgeschwindigkeit  $d\gamma/dt$  konstant sei. Es gelte also innerhalb der Periode  $-T_0/2 < t \leq +T_0/2$  die Bedingung  $\gamma(t) = 2\gamma_{\max}|t|/T_0$ , so daß der Phasenunterschied  $\varphi = 2\pi\gamma/\lambda$  für eine herausgegriffene Wellenlänge  $\lambda$  die Form  $\varphi(t) = \omega_0|t|$  mit  $\omega_0 = 2\pi f_0 = 2\pi/T_0$  erhält.

2. Die beiden Bündel der zeitlich periodischen Zweistrahlinterferenz ergeben dann am Interferenzort (Empfänger) innerhalb  $T_0$  eine Intensitäts-Modulation (vgl. Arbeit I, Abb. 3)

$$F(t) = \cos^2(\varphi/2) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\gamma_{\max} \omega_0 t / \lambda) \quad (1)$$

aus der nur dann (vom Glied  $\frac{1}{2}$  abgesehen) für die Dauerbewegung von  $\gamma$  eine reine cos-Funktion resultiert, wenn eine ganze Zahl von halben Wellenlängen auf  $\gamma_{\max}$  entfallen, wenn also  $n\lambda_n/2 = \gamma_{\max}$ . Diese speziellen  $\lambda_n$  mögen mit dem Ausdruck „passende Wellenlängen“ gekennzeichnet werden und sind nach (1) mit einer Modulationsfrequenz  $f_{\text{mod}}^n = n f_0$  moduliert, so daß ihr Meßsignal durch einen auf  $n f_0$  abgestimmten Bandpaßverstärker herausgefiltert werden kann.

3. Beschränkt man sich aber nicht nur auf die passenden Wellenlängen  $\lambda_n$ , sondern läßt man beliebige  $\lambda$  zu, dann ergibt sich nach Gl. (1) für die Dauerbewegung von  $\gamma$  eine im allgemeinen komplizierte Form der Intensitäts-Modulation, die aber immer noch periodisch mit  $T_0$  ist. Mithin gibt die Fourier-Reihe von  $F(t)$

$$F(t) = \frac{1}{2} \left[ a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos(n\omega_0 t) \right] \quad (1a)$$

vermöge der Koeffizienten  $B_n(\lambda)$  Auskunft darüber, in welcher Weise sich die Signalintensität von  $\lambda$  auf die verschiedenen möglichen Modulationsfrequenzen verteilt. Und zwar ist der Fourier-Koeffizient  $B_n(\lambda)$  ein Maß für die relative Intensität, welche von der Gesamtintensität bei  $\lambda$  in die Modulationsfrequenz  $n f_0$  geht.

In Arbeit I (Arbeit I, Abb. 4) war gezeigt worden, daß sich  $B_n$  ergibt zu (vgl. auch Abb. 2, untere Hälfte, dieser Arbeit)

$$B_n(\lambda) = \pm \frac{2 \sin(\pi n \lambda_n / \lambda)}{\pi n (\lambda_n / \lambda - \lambda / \lambda_n)} \quad (2)$$

mit

$$\lambda_n = 2\gamma_{\max}/n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

In (2) ist das  $+$ -Zeichen für gerades  $n$  zu setzen und umgekehrt. Die Funktion  $|B_n|$  kann man auch auffassen als das spektrale Reflexionsvermögen des I.M., welches mit einem möglichst trägheitslosen Strahlungsempfänger und nachgeschaltetem Selektivverstärker gemessen wird. Dabei muß letzterer derart auf die Frequenz  $n f_0$  abgestimmt sein, daß er die benachbarten Modulations-Harmonischen  $(n-1)f_0$  und  $(n+1)f_0$  bereits nicht mehr passieren läßt.

GENZEL, L., u. R. WEBER: Z. angew. Phys. 10, 127 im folgenden mit Arbeit I bezeichnet.

M. = Interferenz-Modulator.

Diese Bedingung bedeutet sicherlich eine Einschränkung in I.M. gebotenen Möglichkeiten, soll aber vorerst zum Zweck der Übersichtlichkeit des Verfahrens beibehalten



4.  $B_n$  hat ein Hauptmaximum um  $\lambda_n$ , welches die spektrale Breite

$$\Delta\lambda_{00} = \lambda_n \frac{2n}{n^2 - 1} \quad (4)$$

besitzt.  $B_n$  hat außerdem eine Reihe von Nebenextrema, deren Höhen für hinreichend große  $n$  ( $n > 10$ ) betragsmäßig gemäß der Reihe  $\frac{2}{3}\pi, \frac{2}{5}\pi, \frac{2}{7}\pi$  usw. abnehmen. Die Nebenextrema werden eingeschlossen von Nullstellen der Funktion  $B_n$  bei

$$\lambda_0 = \lambda_n \cdot n/k \quad \text{mit } k = 1, 2, 3, \dots \neq n. \quad (5)$$

Außerdem ändert sich die Modulationsphase sukzessiver Extrema jeweils um  $180^\circ$  (vgl. Abb. 2, untere

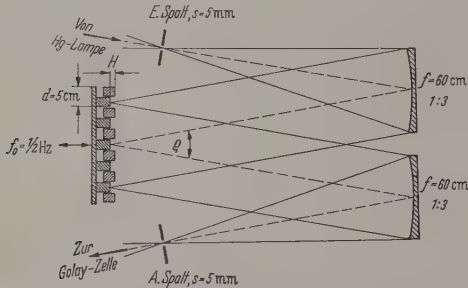


Abb. 1. Laminartyp-Interferenz-Modulator als Spektrometer für das ferne Ultrarot

Hälfte). Aus (4) läßt sich mit  $\Delta\lambda_{00}/2$  ein dem Rayleigh-Auflösungsvermögen der Gitter analoges  $A$  definieren

$$A \equiv \frac{\lambda_n}{\Delta\lambda_{00}/2} = \frac{n^2 - 1}{n}, \quad (6)$$

welches für große  $n$  in  $A \approx n$  übergeht und somit beliebig zu steigern ist.

5. Zur Beurteilung der Frage, welche integrale Intensität das Gebiet des Hauptmaximums von  $B_n$  beinhaltet, wird allgemein die Größe

$$\Delta J_n = \int_{\lambda_n - \frac{\Delta\lambda}{2}}^{\lambda_n + \frac{\Delta\lambda}{2}} E(\lambda) B_n(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

eingeführt, wobei  $E(\lambda)$  die spektrale Intensitätsverteilung des einfallenden Kontinuums bedeuten soll. Natürlich wird sich (7) nur in speziellen Fällen allgemein integrieren lassen. Es soll daher hier auch nur der denkbar einfachste Fall ausgeführt werden, daß nämlich die spektrale Verteilung des Kontinuums in der optischen  $\nu$ -Skala ( $\nu = 1/\lambda$ ) konstant ist, d.h.  $E(\nu) = E_0 = \text{const.}$  Dann läßt sich die Integration (7) am besten auch in  $\nu$  ausführen, so daß die Größe

$$\Delta J_n(\nu_n, \Delta\nu) = E_0 \int_{\nu_n - \frac{\Delta\nu}{2}}^{\nu_n + \frac{\Delta\nu}{2}} B_n(\nu) d\nu \quad (7a)$$

der Diskussion zugrunde gelegt wird, wobei  $\Delta\nu$  ein in seiner Größe nicht beschränktes Spektralintervall um  $\nu_n = n/2\gamma_{\text{max}}$  bedeutet und  $B_n(\nu)$  sich durch Umformung aus (2) zu

$$B_n(\nu) = \pm \frac{2 \sin(n\pi\nu/\nu_n)}{n\pi(\nu/\nu_n - \nu_n/\nu)} \quad (2a)$$

ergibt. Die Ausführung der Integration (7a) liefert dann

$$\Delta J_n(\nu_n, \Delta\nu) = E_0 \frac{\nu_n}{n\pi} \left[ 2 Si(n\pi \Delta\nu/2\nu_n) + Si(2n\pi + n\pi \Delta\nu/2\nu_n) - Si(2n\pi - n\pi \Delta\nu/2\nu_n) \right]$$

$Si$  ist die tabellierte Funktion  $Si(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt$

Sie wird für hinreichend kleine  $x$  gleich  $Si(x) \approx x$

Für  $x \gg 1$  geht sie über in  $Si(x) = \frac{\pi}{2} - \frac{\cos x}{x}$

Hilfe von (4), welches sich in der  $\nu$ -Skala zu

$$\Delta\nu_{00} = 2\nu_n/n = 1/\gamma_{\text{max}}$$

umschreibt, ergibt sich die integrale Intensität Hauptmaximums zu<sup>1</sup>

$$\Delta J_n^{(00)}(\nu_n, \Delta\nu_{00}) = E_0 \frac{\nu_n}{n\pi} [2 Si\pi + Si(2n+1)\pi - Si(2n-1)\pi]$$

was für hinreichend große  $n$  übergeht in

$$\Delta J_n^{(00)} = E_0 \frac{2\nu_n}{n\pi} Si\pi = E_0 \cdot 1,18 \nu_n/n = E_0 \cdot 0,59/\gamma_{\text{max}}$$

Da gemäß (6) und (4a) das Auflösungsvermögen I.M. auch in der Form

$$A \approx \frac{\nu_n}{\Delta\nu_{00}/2} = n$$

geschrieben werden kann, folgt eine Abhängigkeit  $\Delta J_n^{(00)}$  mit Steigerung des Auflösungsvermögens

$$\Delta J_n^{(00)} = E_0 \cdot 1,18 \nu_n/A.$$

Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als Gegensatz hierzu bei Gitter- und Prismen-Mo chromatoren eine Steigerung von  $A$  allein durch Spaltverengung verknüpft ist mit einer nahezu quadratischen Abnahme der Intensität.

Man kann das Wesentliche der Punkte 4 und 5 somit folgendermaßen zusammenfassen: Wird einem I.M. die passende Wellenlänge seines Hauptmaximums allein durch Veränderung von  $\gamma_{\text{max}}$  variiert, während die Modulationsfrequenz  $n f_0$  fest bleibt, bleibt das Auflösungsvermögen im ganzen Spektralgebiet konstant. Die integrale Intensität des Hauptmaximumgebietes fällt dabei etwa mit  $1/\lambda_n$  ab.

6. Zur direkten Verwendbarkeit des I.M. für spektrographische Zwecke muß man die optische Anordnung auf den jeweils speziellen Typ abstimmen, der Konstruktion des I.M. zugrunde liegt. Hier nur der Laminar-I.M. betrachtet werden, und zwar eine Anordnung nach Abb. 1, wie sie speziell für den ersten Versuch zusammengestellt wurde. Der I.M. hier also ein Laminargitter variabler Stufentiefe und wird im Spektrum 0. Ordnung seiner Gitterbeugung benutzt. Der Eintrittsspalt (E-Spalt) wird demnach über die beiden Abbildungsspiegel geometrisch optisch im Verhältnis 1:1 auf den gleich breiten Austrittsspalt (A-Spalt) abgebildet. Es muß an dieser Stelle dafür Sorge getragen werden, daß tatsächlich nur

<sup>1</sup> Da auf Grund der Definition (7a) nur gefordert wird, daß  $E(\nu)$  konstant ist innerhalb  $\Delta\nu$ , ließe sich hier für große  $n$ , d.h.  $\Delta\nu_{00} \ll \nu_n$ , in guter Näherung  $E_0$  wieder durch  $E(\nu_n)$  setzen.

um 0. Ordnung den  $A$ -Spalt durchsetzen kann, die Spektren höherer Ordnung möglichst weit von den Spaltbacken abgefangen werden. Der gewünschte Modulationseffekt beruht ja bei jedem Typ auf der zeitlich variablen Interferenzwirkung in 0. Ordnung, wobei die dort fehlende Intensität in die Spektren höherer Ordnung gesteuert

die Spektren  $\pm 1$ . Ordnung winkelmäßig dem um 0. Ordnung nächstbenachbart liegen, dürfen diese nur so breit sein, daß mindestens gerade abgefangen werden. Diese Bedingung liefert die obere Grenze für die wahre Spaltbreite, welche sich nicht zu

$$f[\pm \arcsin(\sin(\varrho/2) \pm \lambda_n/d) \mp \varrho/2]. \quad (10)$$

ist  $\varrho$  der in Abb. 1 eingezeichnete Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem (reflektiertem) Gitterstrahl,  $d$  die I.M.-Gitterkonstante,  $f$  die Brennweite der Monochromatorspiegel.

Da sowohl  $\sin(\varrho/2)$  wie auch  $\lambda_n/d$  tatsächlich kleiner als 1 sein werden, kann man in erster Näherung durch die Beziehung

$$s \leq f \cdot \lambda_n/d \quad (10a)$$

ausgehen. Man hat dabei stets ein Interesse,  $s$  möglichst groß zu machen, um einerseits einen möglichst großen Energiestrom durch das Gerät zum Empfänger zuleiten zu können. Andererseits sprechen Gründe der statistischen Verteilung von Schwankungserscheinungen am Empfänger für eine große Empfangsfläche. Deshalb ist von diesem Gesichtspunkt aus eine große Brennweite  $f$  der Spiegel anzustreben, während weiter unten zu erläutern sind Gründe das Verhältnis  $\lambda_n/d$  nach oben zu begrenzen.

Im Gegensatz zu Prismen- oder Gittermonochromatoren hat die Spaltbreite  $s$  bei Berücksichtigung der Bedingung (10) nichts zu tun mit dem Auflösungsvermögen, was nach (6) allein von  $n$  bestimmt ist. Damit zeigt aber (10a), daß bei festem  $n$  die Spaltbreite ohne Auflösungsvermögen proportional zur ausgefilterten Wellenlänge mitzuwachsen läßt.

Soll der I.M. im Sinne eines Spektrographen kontinuierlich variabler Wellenlänge  $\lambda_n$  benutzbar sein, so bietet sich gemäß (3) die kontinuierliche Variation von  $\gamma_{\max}$  als Möglichkeit an, während eine Variation von  $n$  und damit der Bandpaßlage des Versetzungsnetzes nur in diskreten Schritten sinnvoll ist. Man wähle daher  $\gamma_{\max}$  im einfachsten Fall linear mit der Zeit zu variieren lassen, also  $\gamma_{\max} = \alpha t$ , so daß  $\lambda_n = 2\alpha t/n$ , d.h. die auf einer zeitproportionalen Registrierung beruhende  $\lambda$ -Skala ebenfalls linear würde. Allerdings muß dann natürlich gefordert werden, daß  $\alpha$  nicht gegenüber der Geschwindigkeit von  $\gamma$  beim Modulationsvorgang, also  $\alpha \ll 2\gamma_{\max}/T_0$  (vgl. Punkt 1), zu groß für gegebenes  $\alpha$ ,  $n$  und  $T_0$  eine untere Grenze auftritt, wo letztere Bedingung verletzt

ist. Eine Variation der Bandpaßlage ließe sich am elegantesten mit Hilfe der Synchron-Gleichrichtung und geeigneter modulierter Tiefpaß durch Veränderung der Referenzfrequenz erreichen.

wird und wo demnach eine Verkleinerung von  $\alpha$  erforderlich wird<sup>2</sup>.

8. Schließlich erhebt sich noch die Frage nach der Art der Wiedergabe eines gegebenen Spektrums (z.B. Linienspektrum) durch einen I.M.-Spektrographen, d.h. einen I.M., bei welchem gemäß 7 das  $\gamma_{\max}$  und daher auch  $\lambda_n$  zeitproportional verändert wird. Als erstes möge zu diesem Zweck eine einzige Emissionslinie bei  $\lambda = \lambda_1$  betrachtet werden, also etwa die Strahlung eines hinreichend hochfrequent schwingenden Klystrons. Hier wie auch im folgenden sei der Einfachheit halber angenommen, daß die wahre Linienbreite klein sei gegenüber  $\Delta\lambda_{00}$  [Gl. (4)]. Wie

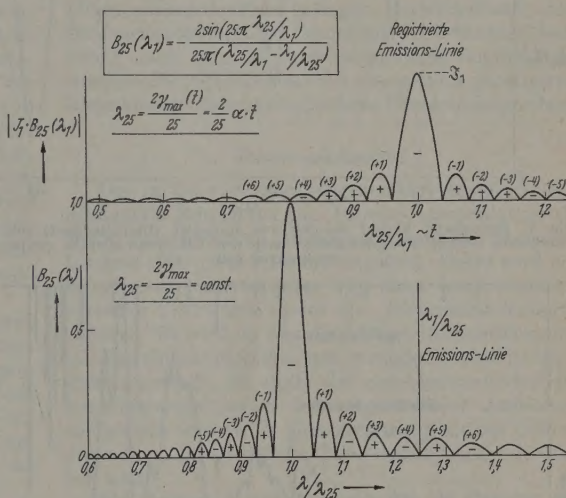


Abb. 2. Das Zustandekommen des registrierten Intensitätsverlaufs einer Emissionslinie durch den I.M.-Spektrographen bei der Modulationsfrequenz  $25 \cdot f_0$ . Untere Hälfte: Spektrales Reflexionsvermögen des I.M.  $B_{25}(\lambda)$  bei festem  $\gamma_{\max}$ , d.h. bei  $\lambda_n = \text{const.}$  Eingezeichnet eine Emissionslinie bei  $\lambda = \lambda_1$  (Höhe in willkürlicher Einheit). Obere Hälfte: Registrierter Intensitätsverlauf (Einheit willkürlich) der Linie bei  $\lambda = \lambda_1$  durch den I.M.-Spektrographen.  $\gamma_{\max}$  und damit  $\lambda_{25}$  wird zeitproportional verändert. Die eingeklammerten Ziffern sollen auf die korrespondierenden Nehemaxima der unteren und oberen Figur hinweisen. Die Vorzeichen in den Maxima bedeuten die jeweilige Phasenlage des Modulationssignals

an Hand von Abb. 2 anschaulich gemacht, gibt dann auf Grund von Gl. (2) die Funktion

$$J(\lambda_n, \lambda_1) = \pm J_1 \frac{2 \sin(n \pi \lambda_n / \lambda_1)}{n \pi (\lambda_n / \lambda_1 - \lambda_1 / \lambda_{25})} \quad (11)$$

den in der  $\lambda_n$ -Skala registrierten Intensitätsverlauf der Emissionslinie bei  $\lambda_1$  wieder, wobei  $J_1$  die registrierte Intensität für  $\lambda_n = \lambda_1$  bedeutet. Wiederum ist in (11) das  $\pm$ -Zeichen für gerades  $n$  zu setzen und umgekehrt. Bei mehreren Emissionslinien ergibt sich natürlich eine entsprechende Summe.

Geht man zu Linienspektren in Absorption über, dann ist es nützlich, sich auf die prozentischen Größen von Absorption und Durchlässigkeit (letzteres soll hier als relative Intensität bezeichnet werden, und zwar bezogen auf die Intensität ohne Absorption) zu beziehen. Hat man nämlich bei den Wellenlängen  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$  Absorptionslinien, dann folgt in analoger Weise wie bei (11) für die relative Intensität (Durch-

<sup>2</sup> Bei der vorliegenden Apparatur tritt diese untere  $\lambda_n$ -Grenze zwischen 1 und  $10 \mu$  auf, d.h. in einem bereits durch mechanische Ungenauigkeiten nicht mehr zugänglichen Bereich.



lässigkeit) im registrierten Spektrum

$$J_{\text{Rel}}(\lambda_n; \lambda_1 \dots \lambda_l) = 1 - \sum_l A_{0l} \frac{\pm 2 \sin(n\pi \lambda_n / \lambda_l)}{n\pi(\lambda_n / \lambda_l - \lambda_l / \lambda_n)} \quad (12)$$

Hier ist  $A_{0l}$  das in der Registrierung bei  $\lambda_n = \lambda_l$  erscheinende Absorptionsvermögen, sofern die übrigen Absorptionslinien als nichtvorhanden betrachtet werden<sup>1</sup>.

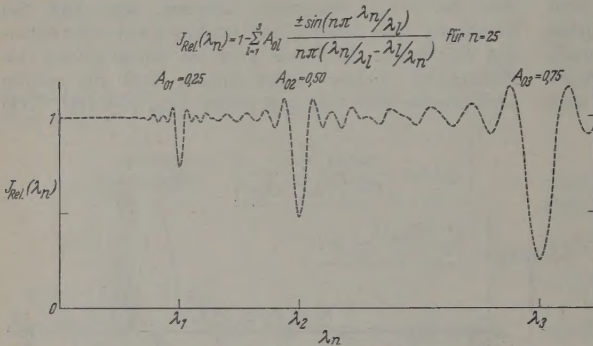


Abb. 3. Registrierter Verlauf der relativen Intensität (Durchlässigkeit) von drei verschiedenen starken Absorptionslinien durch den I.M.-Spektrographen (willkürlich konstruierter Fall)

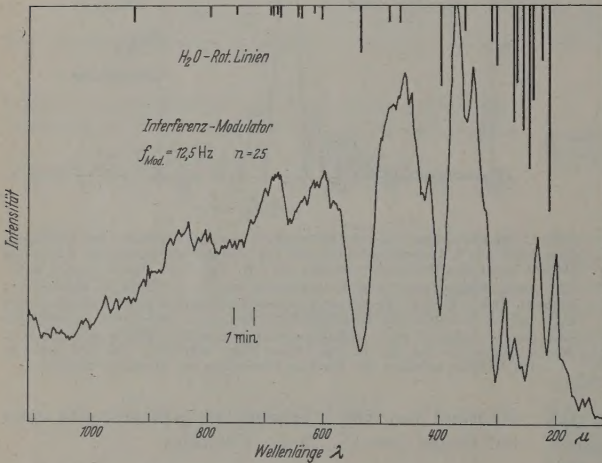


Abb. 4. H<sub>2</sub>O-Rotationsspektrum im Gebiet 200 bis 1100  $\mu$  Wellenlänge, aufgenommen mit dem I.M.-Spektrographen. Zeitkonstante 16 sec, Registrierdauer 30 min, Auflösungsvermögen  $A = 25$ . Strahlenweg 7 m. Luftfeuchtigkeit etwa 60%, Temperatur 20° C

Jede Linie verursacht nach (12) in der Registrierung eine Folge von Nebenextrema, deren Höhe mit zunehmendem Abstand von der Linienmitte konvergiert und deren einschließende „Nullstellen“ in der  $\lambda_n$ -Skala jeweils äquidistant liegen mit dem Abstand  $\frac{\Delta \lambda_{00}^{(l)}}{2} = \lambda_l \frac{n}{n^2 - 1}$  [vgl. z. B. Gl. (11) und deren Nullstellen]. Diese Nebenextrema bedeuten natürlich eine Störung, sind aber in der vorliegenden Anordnung nicht vermeidbar<sup>2</sup>. Man kann sie lediglich durch die Wahl eines genügend hohen  $n$  so dicht an das Haupt-

maximum herandrängen, daß sie das übrige Spektrum nicht mehr stören. In gewisser Weise entsprechen diese Nebenextrema den bei der Gitterbeugung auftretenden Nebenmaxima zwischen den Spektren verschiedener Ordnungszahl.

Um Formel (12) zu veranschaulichen, wurde Abb. 3 ein willkürlich konstruierter Fall mit drei verschieden intensiven Absorptionslinien für  $n=25$  gerechnet, wo also die Nebenextrema durch noch einen störenden Einfluß haben.

## Experimenteller Teil

Die verhältnismäßig großen Wellenlängen des fernen Ultrarots versprechen am meisten Erfolg, das vorliegende I.M.-Prinzip zu prüfen. Auf der anderen Seite benötigt gerade dieses Spektralgebiet auch am dringendsten eine Intensitätsverbesserung der Spektralzerlegung.

Der in Abb. 1 dargestellte Laminarinterferometer wurde daher für das Wellenlängengebiet von 0,2 bis 4,5 mm ausgelegt, wobei  $n=25$ ,  $f_0 = \frac{1}{2} \text{ Hz}$ , d. h. die Bandpaßfrequenz des Vorschaltorgans gleich 12,5 Hz gewählt wurde. Durch eine speziell konstruierte Hebelanordnung, die von einer Kurvenschreiberperiode periodisch mit  $f_0$  gesteuert wird, ist es möglich, die Bedingung der konstanten Gangunterschiedsgeschwindigkeit innerhalb des Meßbereiches befriedigend zu gewährleisten. Lediglich an den Umkehrpunkten der  $\gamma$ -Bewegung tritt eine sich natürlich die geforderte Beugungsumkehr nicht ganz streng erfüllende Unterbrechung auf. Weiterhin konnte die Furchentiefe  $H$ , welche  $\gamma_{\text{max}}$  und daher  $\lambda_n$  bestimmt<sup>3</sup>, linear in der Zeit langsam verändert werden, so daß gemäß Gl. (3) die Wellenlänge des Hauptmaximums von  $B_n$  als lineare Wellenlängenskala in der Registrierung zugrunde gelegt ist.

Für die Wahl der Gitterkonstanten  $d$  von 5 cm war die Spaltweitenbedingung hinsichtlich des kürzerwelligen Bereiches um 50  $\mu$  maßgebend, welche dort mit  $s=5 \text{ mm}$  ein noch hinreichendes Strahlungsfluß zum Empfänger gewährleistet. Eine langwellige Begrenzung der Anwendbarkeit des Instrumentes ergibt sich aber dann bei gegebenem  $d$  und  $f_0$  auf Grund des mit  $\lambda$  sich vergrößernden  $\gamma_{\text{max}} = 2H \cos \varphi/2$  und der daraus resultierenden Abschattung der Lamellen gegeneinander. Für die in Abb. 1 gezeigte Anordnung liegt mit  $\varphi/2 = 1^\circ$  diese Grenze bei etwa 4,5 mm Wellenlänge. Selbstverständlich ließe sich diese Grenze durch Ernieuerung von  $n$  noch heraufsetzen, jedoch nur auf Kosten des Auflösungsvermögens.

Die untere  $\lambda$ -Grenze der Anwendbarkeit des Instrumentes ist im wesentlichen durch mechanische Toleranzen bedingt und liegt bei etwa 150  $\mu$ . Daß ein solcher I.M.-Spektrograph also 4 bis 5

<sup>1</sup> Um von den  $A_{0l}$  auf die wahre Absorption in Linienmitte schließen zu können, müßte eine Annahme über die Linienform gemacht werden.

<sup>2</sup> Die Nebenextrema lassen sich prinzipiell vermeiden bei Benutzung des I.M. in Verbindung mit einem Gitter-Monochromator (vgl. I, Abschn. 3).

<sup>3</sup> Die hier beschriebene vorläufige Anordnung nutzt allerdings das bis  $\lambda = 4,5 \text{ mm}$  ausgelegte I.M. der Fläche  $50 \times 50 \text{ mm}$  nur im Bereich 0,2 bis 1,5 mm Wellenlänge aus, da von der Fläche nur ein Spiegel von 20 cm  $\varnothing$  verwendet wurde.

<sup>4</sup> Es besteht gemäß Abb. 1 die Beziehung  $\gamma_{\text{max}} = 2H \cos \varphi/2$ , so daß Gl. (3) lautet  $\lambda_n = 4H \cos(\varphi/2)/n$ .



des Spektrums kontinuierlich zu überstreichen. In der vorliegenden Arbeit beschränkt sich die Verwendung vorerst nur auf jenes Gebiet, welches mit dem Hg-Bogen als Strahlungsquelle erreichen d.h. von  $150\ \mu$  bis etwa  $1100\ \mu$  Wellenlänge. Dem wurde als einfachstes Testspektrum das Kontinuumspektrum des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfes der Zimmerluft gegeben, welches durch eine Reihe von Arbeiten aus den letzten Jahren wohlbekannt ist [1], [2], [3].

Abb. 4 ist eine Registrierung dieses Versuches gegeben. Die Registrierdauer betrug etwa 10 s, die Zeitkonstante des Registrierkreises nur 1 s. Der Golay-Zelle als Empfänger war ein Schmalbandverstärker nachgeschaltet, welcher bei einer Frequenz von etwa  $0,1\ \text{Hz}$  auf  $12,5\ \text{Hz}$  abgestimmt war. Diese geringe Bandbreite erlaubte es, die Gleichzeitigkeit breitbandig durch eine Diode in ihrem linearen Bereich auszuführen. Im übrigen entspricht die räumliche Anordnung weitgehend jener, welche in der früheren Arbeit von uns [3] beschrieben wurde. Im oberen Rand der Abb. 4 sind die stärksten  $\text{H}_2\text{O}$ -Linien bezüglich Lage und Intensität [4] markiert. Die Länge der Striche ist dabei proportional der Wurddichte der Absorptionskoeffizienten der Linienmitten. Die Abbildung ist eine Darstellungsart, welche dem experimentellen Befund der Linienabsorption bei endlicher Spaltbreite am besten entgegenkommt [5].

Die Theorie der Interferenzmodulation hatte zwar schon gezeigt, daß es im Prinzip überflüssig ist, den angezeigten Spektralbereich durch Filter einzuengen. Hier wurde hier eine Absorptionsfolie aus mit beschwärmtem Polyäthylen (Dicke  $0,3\ \text{mm}$ ) am Ort angebracht (durchlässig ab etwa  $50\ \mu$ ), um den Empfänger vor allzu großen Lichtstößen zu schützen.

Nach Gl. (10a) und Abb. 1 sollte ab etwa  $400\ \mu$  die Auflösung der Linien hin die Registrierung eine durch die optischen Einflüsse nicht mehr verzerrte Darstellung der Intensitätsverläufe bei konstantem Auflösungsvermögen sein, sofern von den in Abb. 3 dargestellten Nebenextrema abgesehen wird. Unterhalb  $400\ \mu$  wird die Auflösung bedingt durch die unvollständige Ausmodulation der nunmehr zu breiten Spalte sowie auch durch die relativ zunehmende mechanische Ungenauigkeit der Intensitätsmessung, welche noch durch die auftretenden hohen Liniendichten des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfes unterstützt wird.

Nach Gl. (4) ist die  $\lambda$ -proportionale Zunahme der Linienbreite zu erwarten, was man in der Tat qualitativ auch deutlich bestätigt findet. Da die  $\text{H}_2\text{O}$ -Linie  $537,6\ \mu$  nach (4) eine Linienbreite von etwa  $43\ \mu$  aufweisen. Tatsächlich findet man aber  $60$  bis  $70\ \mu$ , so daß auf das Vorhandensein einer endlichen Linienbreite durch

Druckverbreiterung geschlossen werden muß, eine Frage, auf die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht näher eingegangen werden soll. Immerhin könnte auch letzteres dafür mitverantwortlich sein, daß man relativ wenig von den nach Abb. 3 zu erwartenden Nebenextrema bemerkt. Lediglich bei  $430$  und  $590\ \mu$  hat man eventuell die ersten Nebenextrema der Linien  $398,2$  und  $537,6\ \mu$  vor sich, welche bei  $438$  und  $592\ \mu$  auftreten sollten. Ebenso ist möglicherweise ein Teil der geringen Unstimmigkeiten bezüglich der zu erwartenden Absorption im Gebiet  $600$  bis  $700\ \mu$  auf die Wirkung der vielen Nebenextrema der starken  $\text{H}_2\text{O}$ -Linien zurückzuführen.

Unter Berücksichtigung der für dieses Spektralgebiet außerordentlich geringen Registrierdauer und Zeitkonstanten und bei Beachtung der erreichten Auflösung kann man die Spektralzerlegung durch Interferenzmodulation als eines der energetisch günstigsten Dispersionsverfahren für das ferne Ultrarot ansprechen.

### Zusammenfassung

Das in einer vorangegangenen Arbeit theoretisch behandelte Prinzip der sog. Interferenzmodulation als Mittel zur spektralen Ausfilterung wird für das ferne Ultrarot ( $200\ \mu$  bis  $1,1\ \text{mm}$ ) realisiert. Dabei wird ein Interferenzmodulator vom Typ eines Laminargitters variabler Stufentiefe direkt als „Dispersionselement“ benutzt. Er wird im einzelnen theoretisch untersucht, wie sich ein von diesem Gerät erzeugtes Spektrum registriert darstellt. Es ergibt sich experimentell, daß die Interferenzmodulation bei vergleichbarer Auflösung energetisch wesentlich günstiger wirkt als die Gitterdispersion, da zusätzliche Filter kaum noch erforderlich sind.

Wir danken Herrn Professor Dr. M. CZERNY für wertvolle Ratschläge und Diskussionen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Bereitstellung der Mittel zum Bau des Interferenzmodulators. Weiterhin gilt unser Dank der Instituts-Werkstatt unter Leitung von Herrn N. NINGLER für die ausgezeichnete Arbeit bei der schwierigen Ausführung des Gerätes.

**Literatur:** [1] McCUBBIN jr. T. K., and W. M. SINTON: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 537 (1950); **42**, 113 (1952). — [2] OETJEN, R. A., W. H. HAYNIE, W. M. WARD, R. C. HANSLER, H. E. SCHAUWECKER and E. E. BELL: J. Opt. Soc. Amer. **42**, 559 (1952). — [3] GENZEL, L., u. W. ECKHARDT: Z. Physik **139**, 578 (1954). — [4] Rotational frequencies and absorption coefficients of atmospheric gases. GOSH, S. N., and H. D. EDWARDS. March 1956. Air force survey in geophysics. AFRC TN-56-202, AD 98763. — [5] SMITH, R. A., F. E. JONES and R. P. CHASMAR: The detection and measurement of infra-red radiation, S. 42. Oxford: Clarendon Press 1957.

Priv.-Doz. Dr. L. GENZEL  
und cand. rer. nat. R. WEBER,

Physikalisches Institut der Universität Frankfurt a. M.



## Buchbesprechungen

**Passivierende Filme und Deckschichten, Anlaufsichten; Mechanismus ihrer Entstehung und ihrer Schutzwirkung gegen Korrosion.** Hrsg. von H. FISCHER, K. HAUFFE u. W. WIEDERHOLT. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. XI, 400 S. u. 169 Abb. Geb. DM 43.50.

Der vorliegende Band (389 Seiten), mit einem Vorwort von H. FISCHER, vermittelt die erweiterten Vorträge und Diskussionsbemerkungen einer Tagung, die von dem Ausschuß für Korrosion und Korrosionsschutz in der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde im Oktober 1955 in Frankfurt a.M. abgehalten wurde.

Für den theoretischen Teil wurde die Tagung von K. HAUFFE vorbereitet. Dem praktischen Teil widmete sich W. WIEDERHOLT. Beide Herren haben als hervorragende Fachleute die zum größten Teil namhaften Referenten sowie die geeigneten Themen ausgewählt und dadurch eine vorzügliche Zusammenfassung des derzeitigen Standes der Technik und Theorie erzielt.

Das Studium des ausgezeichneten Buches vermittelt dem Leser einen Überblick über zahlreiche, gegenwärtig besonders aktuelle Probleme und wird hiermit nachdrücklich empfohlen.  
C.A. KNORR

**Steyskal, H.: Arbeitsverfahren und Stoffkunde der Hochvakuumtechnik — Technologie der Elektronenröhren.** Mosbach i. Baden: Physik-Verlag 1955. 182 S. u. 47 Abb. DM 19.20.

Der ausführliche Titel stellt bereits eine kurze Inhaltsangabe dar. Das Buch will — nach dem Vorwort — eine Einführung geben in die technologischen Teile der Hochvakuumtechnik, die für den Röhrenbauer wichtig sind. Es befaßt sich unter anderem mit den einschlägigen Werkstoffen und ihren Bearbeitungsmethoden, z.B. der Herstellung von Glas-Metall-Verbindungen und von Einsmelzungen, mit Getterstoffen, mit vakuumtechnischen Einzelheiten wie Lecksuche, Druckmessung, Wirbelstromerhitzung. Dadurch ist es nicht nur für den Röhrenbau, sondern auch für andere Arbeitsgebiete ein wertvoller Ratgeber. Auch wegen der Literatur-, Bezugsquellen- und besonders der vielen materialkundlichen Zahlenangaben wird das Buch im Labor sicher häufig als Nachschlagewerk benutzt. Der Verlag hat darauf durch den dauerhaften, biegsamen Kunststoffeinfad offenbar bereits Rücksicht genommen.  
J.O. BRAND

**Becker, R.A.: International Series in Pure and Applied Physics. Introduction to Theoretical Mechanics.** New York-Toronto-London: Mc. Graw-Hill 1954. 420 S. sh 62.—.

Dieses Buch stellt eine Einführung in die technische Mechanik für technische Physiker dar. Es enthält den Stoff, der bei uns üblicherweise unter der Bezeichnung „Statik und Dynamik fester Körper“ zusammengefaßt wird, jedoch in einem Umfang, der über den der elementaren Mechanik, wie er bei der Diplomvorprüfung gefordert wird, hinausgeht. Es ist das Hauptanliegen des Verfassers, dem Leser nicht einen bloßen Wissensstoff anzubieten, sondern dem ernsthaft Studierenden zu helfen, sich ein Können in Form der Anwendung dieses Wissens zur Lösung von technischen und physikalischen Problemen anzueignen. Dementsprechend ist das Buch aufgebaut. Nach Bereitstellung der notwendigen Rechenmethoden und jeweiliger Darlegung der Grundprinzipien wird das Gesagte an zahlreichen Anwendungsbeispielen eingehender erläutert. Außerdem gibt der Verfasser den Lernenden durch Stellung von etwa 450 Aufgaben jeden Schwierigkeitsgrades die Gelegenheit, sich selbst zu schulen und auf diese Weise seine Einsicht in die Wissenschaft der Mechanik und in die Struktur des wissenschaftlichen Arbeitens nachträglich zu vertiefen.

Die Durcharbeitung dieser Mechanik möchte Ref. jeder Studierenden der technischen Physik und angehenden Ingenieur, der es später in der technischen Praxis als wissenschaftlich arbeitender Ingenieur mit Mechanik zu tun haben wird, sehr empfehlen.  
H. STEFANIAR

**Handbuch der Physik.** Hrsg. von S. FLÜGGE. Bd. XXI. Gasentladungen II. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. 652 S. u. 337 Abb. Geb. DM 128.—.

Der vorliegende II. Band der Gasentladungen behandelt die eigentlichen Gasentladungen in 7 Kapiteln. Es berichtet F. LLEWELLYN über Ionisationswachstum und Durchbruch, G. FRANCIS über Glimmentladungen bei geringem Druck, R.G. FOWLER über die Strahlung von Niederdruckentladungen, W. FINKELNBURG und H. MAECKER über elektrische Bögen und thermisches Plasma, L.B. LOEB über den elektrischen Durchbruch von Gasen mit Gleichspannung oder mit Gleichstromimpulsen, S.C. BROWN über den Durchbruch von Gasen mit Wechselfeldern und Hochfrequenzfeldern und schließlich B.F.I. SCHONLAND über die Blitzentladung.

Es sind für jedes Gebiet die führenden Spezialisten gewonnen worden, und es wird eine große Menge von Erkenntnissen, kritisch behandelt und auch in ihrer historischen Entwicklung geschildert, dargeboten. Die Lektüre ist ein Genuss, weil man von den erfahrensten Sachkennern geführt wird, die ihr Thema souverän beherrschen. Daß in einem so schwierigen Gebiet, das immer noch in lebhafter Entwicklung steht, die Meinungen verschiedener Forscher in manchen Dingen auseinandergehen, ist nicht erstaunlich, und es ist besonders interessant und lehrreich, die verschiedenen Darstellungen z. der Abschnitte 1 und 5 miteinander zu vergleichen. Aus demselben Grunde fehlen in dem Buch auch einige der allerneuesten Erkenntnisse. Aber das ist unwesentlich im Verhältnis zu dem, was geboten wird. Man kann dieses Buch nur als außerordentlich bezeichnen und vor allem dankbar dafür sein, daß es nunmehr auch eine zusammenhängende Darstellung der so umfangreichen wichtigen neueren Forschungen aus der Zeit während des Krieges und nach dem Kriege vorliegt. Jeder Gasentladungsfragen Interessierte wird dieses schöne Buch nicht missen können. Leider verbietet der beschränkte Raum der Besprechung eine eingehendere Würdigung und Kritik. Ausstattung und Druck sind ausgezeichnet.  
W.O. SCHUMANN

**Schaefer-Bergmann-Kliefoth: Grundaufgaben des physikalischen Praktikums.** 6. Aufl. Stuttgart: B.G. Teubner 1957. 219 S. u. 144 Abb. Hbl. DM 13.80.

Das Buch ist ein Leitfaden für das klassische Anfangspraktikum. Obwohl es für ein ganz bestimmtes Praktikum zugeschnitten ist und eine Uniformierung der Praktika, die zu einer geistigen Verarmung führen würde, glücklicherweise nicht besteht, kann es sehr wohl an verschiedenen Instituten benutzt werden, da über die Hälfte der beschriebenen Versuche wohl allen Instituten gemeinsam ist. Da der „Kollisions“ heute ein Nachschlagewerk der praktischen Physik geworden ist, besteht durchaus ein Bedürfnis für ein Buch, das einige wenige einfache Versuche bis ins einzelne durchspricht. Ganz wird man nicht darum herumkommen, auch atomphysikalische Versuche im Anfängerpraktikum machen zu lassen, da gerade der, der Physik im Nebenfach hat, vor dem Anfängerpraktikum leben muß und für ihn eine gewisse Vertrautheit mit diesen Experimenten unerlässlich ist. Nur die Abklingzeit der Th-Emanation (mit Elektrometer zu messen) ist bisher aufgenommen. Das Zählrohr sollte aber künftig nicht fehlen, ebenso wenig ein Versuch mit Röntgenstrahlung.  
G. JOOS